

И. И. Волков

**ГЕОХИМИЯ
СЕРЫ В ОСАДКАХ
ОКЕАНА**



Академия наук СССР
Институт океанологии им. П.П. Ширшова

И. И. Волков
ГЕОХИМИЯ
СЕРЫ В ОСАДКАХ
ОКЕАНА

4324
Ответственный редактор
доктор химических наук
Э.А. ОСТРОУМОВ



Москва
"Наука"
1984



550.4:546.22

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

В книге обобщены результаты многолетних исследований геохимии серы в донных отложениях морей и океанов. Описаны процессы образования сероводорода при бактериальном восстановлении сульфатов, его превращения в переходные и стабильные соединения восстановленной серы в жидкой и твердой фазах осадков. Показаны закономерности распределения сульфатной и восстановленной серы в осадках океана. Обсуждены вопросы баланса серы в современном Мировом океане.

Книга представляет интерес для геологов, океанологов, геохимиков, биологов, занимающихся изучением современных осадков и осадочных пород. Табл. 49. Ил. 82. Библиогр. 497 назв.

Рецензенты:

А.А. Мигдисов, И.О. Мурдмаа

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Книга "Геохимия серы в осадках океана" представляет собой обобщенные результаты более чем 25-летних исследований И.И. Волкова в этой области.

Он не случайно остановил свое внимание на сере. В сложнейших физико- и биохимических процессах осадкообразования и преобразования осадков во времени, объединяемых понятием диагенез, сера, изменяющая в зависимости от условий степень окисления от $6+$ до $2-$, является чувствительным индикатором окислительно-восстановительных процессов, протекающих в морских осадках. Вопросы образования, взаимосвязи соединений серы, переход одной формы соединения в другую автор смог разрешить благодаря совершенному, тонкому методу, разработанному им самим, и позволяющему проводить исследования в судовой лаборатории непосредственно после получения свежего материала. Этот метод в настоящее время широко используется при геохимических исследованиях и изучении распределения изотопов серы в различных формах соединений.

С самого начала работ по геохимии серы И.И. Волков пошел по единственно верному для естествоиспытателя пути, положив в основу теоретической трактовки объективные экспериментальные данные, полученные им и другими исследователями в результате непосредственного изучения природных соединений в многочисленных экспедициях.

В книге последовательно разобрано поведение различных химических соединений серы при биогеохимических процессах диагенеза начиная с ранней его стадии. Рассмотрено влияние органического вещества как источника энергии для микробиологических процессов, а также показаны закономерности превращения его в аэробных и анаэробных условиях среды. Большое внимание уделено геохимическому поведению соединений железа, так как железо тесно связано с серой и образует с ней в процессе диагенеза ряд соединений.

Изучены формы соединений серы не только в твердой фазе осадков, но и в иловой воде, пропитывающей осадок и являющейся единой средой с твердой фазой в системе физико-химических процессов диагенеза. В иловой воде наряду с сульфатами и сероводородом обнаружены метаустойчивые соединения серы, являющиеся переходными формами при микробиологическом восстановлении S^{6+} до S^{2-} .

Полученные результаты по кинетике химических процессов превращения соединений серы позволили автору дать исчерпывающее теоретическое объяснение накопления отдельных соединений по различным горизонтам осадков. Весь химизм процессов связан с данными микробиологических, литологических, минералогических и изотопных исследований, что является естественным фоном для выдвигаемых автором теоретических положений на основе собственных экспериментальных исследований. Данные эти послужили основой при рассмотрении вопроса баланса серы в океане.

В результате проведенных исследований и обобщения материалов установлено, что процессы микробиологического восстановления сульфатов до сероводорода, образования производных сероводорода в осадках имеют планетарный характер. Донные отложения всех внутриконтинентальных и окраинных морей, осадки приконтинентальной зоны океана являются областями образования и захоронения соединений восстановленной серы — производной бактериального сероводорода. Эти процессы не наблюдаются лишь в крайне пелагических областях океанов с очень низкими скоростями осадконакопления. Осадки в этой области преобразуются в диагенезе окислительного типа. Масса таких отложений не превышает нескольких процентов от общей массы осадочного материала, попадающего на дно. Более 90% осадков Мирового океана преобразуется в восстановительном типе диагенеза, в котором с большей или меньшей интенсивностью образуется бактериальный H_2S и накапливаются восстановленные соединения серы.

Значительным вкладом автора в теорию является выделение двух стадий восстановительного типа диагенеза — аэробно-анаэробной и строго анаэробной — и выяснение их значения для геохимии осадков и иловых вод. На большом фактическом материале исследований в океане И.И. Волковым показано, что основные диагенетические процессы преобразования осадков, включающие минерализацию органического вещества, образование восстановленных форм серы и формирование их изотопного состава, преобразование аутигенного комплекса форм реакционноспособного железа, происходят на стадии смешанного аэробно-анаэробного диагенеза. На стадии строго анаэробного диагенеза бактериальные процессы затухают, система осадков изолируется от обмена с наддонной водой и происходит метаморфизация захороненных иловых вод.

До настоящего времени ни одна работа, как отечественная, так и зарубежная, не охватывала данный вопрос с той полнотой и многосторонностью, как это сделано И.И. Волковым. Приятно отметить, что исследования по геохимии серы в современных осадках были начаты в нашей стране и большая часть фактического материала по этому вопросу получена советскими исследователями.

Книга будет весьма интересна и полезна химикам, геохимикам, геологам и всем, кто интересуется серой и поведением ее соединений в природных условиях, а также вопросами геохимии диагенеза современных осадков.

Э.А. Остроумов

ОТ АВТОРА

Систематические исследования в области геохимии серы в современных осадках морей и океанов начаты около 30 лет назад и обязаны работам Э.А. Остроумова, впервые разработавшего и методические основы этих исследований. В течение прошедшего времени параллельно проводилось как совершенствование методов исследования, так и получение фактического материала по закономерностям распределения различных соединений серы в осадках.

Автор настоящей книги около 25 лет принимал непосредственное участие в исследованиях по геохимии серы в современных осадках. Целью автора было систематизировать и обобщить накопленные данные по механизмам процессов круговорота серы и по закономерностям распределения различных соединений серы в осадках, а также оценить масштабы накопления серы в донных осадках Мирового океана.

Основой книги являются данные, полученные при химическом изучении различных форм серы в осадках. Автор стремился рассматривать процессы биогеохимического цикла серы во взаимосвязи с другими процессами раннего диагенеза осадков и иловых вод. Поэтому в книге использованы результаты литологических, минералогических, микробиологических и изотопных исследований, имеющих отношение к данному вопросу. Для осадков некоторых морей и отдельных регионов открытого океана данные по геохимии серы получались при совместных работах по всему перечисленному комплексу исследований. Такие данные, по убеждению автора, представляют наибольшую ценность. Можно только выразить сожаление, что этих данных недостаточно много, и надежду на увеличение их количества в будущем.

Ограниченный объем книги не позволил привести большое количество фактического (табличного) материала, полученного различными исследователями. Интересующиеся исходными данными найдут их в соответствующих публикациях. Автор сознательно ограничился рассмотрением геохимии серы в чисто осадочном процессе и лишь схематически привел некоторые результаты изучения по гидротермально-осадочной геохимии серы на дне морей и океана. Эти исследования, интенсивно развивающиеся в последние годы, требуют специального рассмотрения.

Однако и в области осадочной геохимии серы автор вынужден был опустить некоторые вопросы. Речь идет о выяснении роли низкотемпературного диагенетического сульфидообразования для геохимии многих редких и рассеянных элементов в современных осадках. Имеющийся по этому вопросу фактический материал весьма малочислен, представления часто имеют характер умозаключений, а выводы, основанные на косвенных данных, носят скорее гипотетический, чем теоретический характер. Необходима постановка специальных работ для решения этого интересного и важного вопроса.

Круг исследователей в области осадочной геохимии серы в последние годы заметно расширяется. Можно надеяться, что будут получены новые материалы, которые позволят дополнить и уточнить (а может быть, и пересмотреть) некоторые представления, выдвинутые автором. Автор будет благодарен за любые замечания со стороны читателей.

В процессе многолетней работы по совершенствованию методов определения форм серы, при проведении исследований по геохимии серы в условиях экспедиций и в лаборатории вместе с автором участвовало большое число сотрудников Института океанологии им. П.П.Ширшова АН СССР. Всем им автор благодарен за сотрудничество. Особую благодарность автор выражает Н.Н. Жабиной, Л.С. Фоминой, А.Г. Розанову и В.С. Соколову, совместная работа с которыми в значительной мере обеспечила появление этой книги.

Автор считает своим долгом выразить особую благодарность и признательность своему учителю Э.А. Остроумову, под руководством которого он начинал исследования по геохимии серы, советами и консультациями которого постоянно пользовался в течение многолетней совместной работы.

ВВЕДЕНИЕ

Сера является одним из интереснейших и важнейших в геохимическом отношении элементов. По содержанию в среднем химическом составе Земли сера занимает шестое место, уступая кислороду, железу, кремнию, магнию и никелю. Среднее содержание серы в составе Земли оценивается в 1,9% [1] и даже 4,65% [2]. Эти значения существенно выше ранее принятых оценок Г. Вашингтона — 0,64% [3]. Основная масса серы сосредоточена в ядре нашей планеты в виде троилита FeS , количество которого принимается равным 5,30% от общей массы Земли [1].

Содержание серы в породах литосферы значительно ниже. По данным А.П. Виноградова [4], в ряду от ультраосновных пород к кислым содержание серы колеблется от 0,01 до 0,04%. Однако в осадочных породах кларк серы повышается до 0,3%. В изверженных породах основной является сульфидная сера; в осадочных — присутствует как окисленная сера сульфатов, так и восстановленная сульфидная сера [5, 6]. В земной коре сера как элемент-анионообразователь по содержанию занимает второе место после кислорода, хотя ее примерно на три порядка меньше. Однако и этого количества серы хватает для связывания в сульфиды всей массы 15 халькофильных элементов, слагающих 0,013—0,07% земной коры. Кроме того, часть серы связывает в пирротин и пирит некоторое количество железа [7].

В океанской воде содержание серы в виде сульфат-ионов составляет 2,7 г/кг, или $\sim 0,09\%$ в расчете на серу. Сульфат-ионы по содержанию в воде океана среди анионов занимают второе место после хлор-ионов [8]. Сульфаты — единственная устойчивая форма существования серы в нормально азрируемой воде океана. В специфических условиях при наличии застойных явлений в морской воде появляются восстановленные формы серы: сероводород, тиосульфаты и сульфиты. Наиболее яркими примерами такого рода бассейнов являются Черное море и впадина Кариакко в Атлантическом океане [9, 10].

Сера является обязательным элементом живых организмов. По содержанию в организмах сера замыкает десяток важнейших биогенных элементов. Среднее содержание ее в организмах, по данным А.П. Виноградова [11], составляет 0,05%.

Способность серы участвовать в геохимических процессах в разных валентных состояниях является уникальной. В условиях современной атмосферы Земли в поверхностных средах наиболее устойчивой является окисленная форма — сульфат-ион. При дефиците кислорода, что обычно является результатом распада органических веществ, происходит восстановление сульфата до сероводорода, осуществляемое при участии анаэробных микроорганизмов — сульфатредуцирующих бактерий. Появление сероводорода создает предпосылки для образования и накопления сульфидов металлов. Избыток сероводорода в результате миграции попадает в окислительные условия и окисляется до элементной серы, что при

наличии благоприятных условий приводит к образованию обогащенных серой пород и серных руд [12]. Элементарная сера (а, возможно, и сульфид-ион) способна взаимодействовать с продуктами анаэробного распада органического вещества с образованием органических серосодержащих соединений.

В природе известны объекты, в которых сера может присутствовать одновременно в нескольких степенях окисления и в различных формах. Это прежде всего относится к современным морским и океанским осадкам, обогащенным органическим веществом, где основным процессом раннего диагенеза является процесс бактериальной редукции сульфатов. В таких осадках обнаруживается вся гамма окисленных, промежуточных и восстановленных соединений серы, находящихся как в твердой фазе осадков, так и в иловых водах. В твердой фазе таких осадков, как впервые показано Э.А. Остроумовым [13, 14], находятя кислоторастворимые сульфиды железа, элементарная сера, пирит, органическая сера и сульфаты. В иловых водах восстановленных осадков обнаруживаются свободный сероводород, сульфиты, тиосульфаты и остаточные сульфаты [15].

В осадочных породах, как и в современных осадках, обнаруживаются и окисленные формы серы в виде сульфатов, и восстановленные, главным образом в форме пирита. Содержание промежуточных форм — кислоторастворимых сульфидов железа и элементарной серы — в осадочных породах очень невелико и не всегда определимо.

В различных формах сера присутствует и в горючих ископаемых осадочного генезиса: в сланцах и в каменном угле. По данным А.З. Юровского [16], в каменных углях обнаруживаются сульфатная, пиритная, органическая и элементарная сера. Концентрация общей серы в углях изменяется в очень широких пределах и может достигать нескольких процентов. Основными формами серы высокосернистых углей являются пиритная и органическая. По-видимому, это справедливо и для горючих сланцев.

В нефтях общее содержание серы подвержено значительным колебаниям. В зависимости от содержания серы нефти делятся на три класса: мало-сернистые (до 0,5%), сернистые (0,51–2,0%) и высокосернистые (> 2%) [17]. Основной формой серы в нефтях являются различные сероорганические соединения, кроме того, в небольших количествах могут присутствовать элементарная сера и сульфиды.

В последние годы интерес к геохимии серы значительно повысился в связи с проблемой загрязнения окружающей среды. Увеличивающееся сжигание ископаемых топлив (особенно каменного угля) и рост производства цветных и черных металлов, а также производство удобрений привели к выбросу в атмосферу громадного количества оксида серы и сильному загрязнению атмосферы, особенно в промышленно развитых странах [18]. В конечном счете практически вся техногенная сера в виде атмосферных осадков через почвенные дренажные воды, в составе бытовых и промышленных сточных вод поступает в реки и затем в конечные водоемы стока, т.е. в Мировой океан.

В геохимии осадочных пород и современных осадков выделяется ряд элементов и их различные соединения, которые являются своеобразными и достаточно надежными индикаторами условий осадкообразования, определяют физико-химические свойства осадков, условия и стадию протекания процессов диагенеза. Как правило, эти элементы в природных процессах могут изменять валентное состояние. Одним из таких элементов является сера.

Глава 1

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОСАДОЧНОЙ ГЕОХИМИИ СЕРЫ

Многие ключевые процессы осадочной геохимии серы имеют микробиологическую природу. Это прежде всего процессы, связанные с изменением степени окисления серы, которая, как известно, в природных объектах может присутствовать в следующих степенях окисления: S^{6+} , S^{4+} , S^0 и S^{2-} . Если процессы окисления сульфидной и элементной серы в природных системах в присутствии воды и кислорода могут осуществляться как чисто химическим путем, так и с участием бактерий, то процесс восстановления сульфатов до сероводорода в условиях низких температур протекает исключительно с участием живых организмов, либо при ассимиляторном восстановлении сульфатов, результатом которого является синтез серосодержащих аминокислот, либо при диссимиляторном восстановлении — сульфатном дыхании, результатом которого является выделение сероводорода в окружающую среду. Последний процесс в природных системах осуществ-

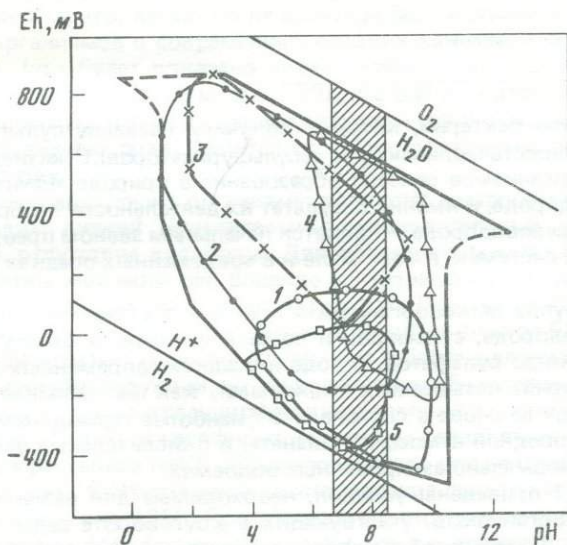


Рис. 1.1. Приблизительные "поля" значений Eh и pH существования некоторых бактерий, имеющих геохимическое значение [20, 21]
1 — сульфатредуцирующие; 2 — тионовые; 3 — железобактерии; 4 — денитрифицирующие; 5 — гетеротрофные анаэробы. Заштрихованная область — значения pH, характерные для среды морских вод и осадков

Таблица 1.1

Экологические особенности микроорганизмов круговорота серы [19]

Физиологические группы	Потребность в кислороде	Используют органические вещества	Используют серные соединения	pH
Микроорганизмы, образующие H₂S				
Гнилостные	Анаэробы, факультативные анаэробы	+	Не используют	5–9
Сульфатредуцирующие	Анаэробы	+	SO ₄ ²⁻ , S ⁰	5,5–10
Восстанавливающие полуокисленные соединения	Факультативные анаэробы	+	S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₄ O ₆ ²⁻	~7
Серовосстанавливающие	Анаэробы	+	S ⁰	7
Микроорганизмы, окисляющие H₂S (тионовые бактерии)				
Автотрофы	Аэробы, факультативные аэробы	–	H ₂ S, S ⁰ , S ₂ O ₃ ²⁻	0,6–10
Факультативные автотрофы	Аэробы	– +	H ₂ S, S ⁰ , S ₂ O ₃ ²⁻	0,6–10
Литогетеротрофы	"	+	H ₂ S, S ⁰ , S ₂ O ₃ ²⁻	5,5–10
Бесцветные серобактерии*	Микроаэрофилы	– +	H ₂ S, S ⁰	5,5–10
Фототрофные бактерии*	Анаэробы	– +	H ₂ S, S ⁰ , S ₂ O ₃ ²⁻	4,5–10

* Нуждаются в освещении.

ляется группой бактерий, которые получили название сульфатредуцирующих (сульфатвосстанавливающих, десульфуризаторов). С жизнедеятельностью этих микроорганизмов связано образование в природе значительных количеств сероводорода, и именно результат их деятельности — образование бактериального сероводорода — является начальным звеном превращения серы в природных системах, в том числе и в современных осадках озер, морей и океанов.

Другая группа микроорганизмов принимает деятельное участие в окислении сероводорода, сульфидов и соединений серы промежуточных степеней окисления до сульфатов. В воде и осадках современных водоемов эта группа бактерий, называемых тионовыми, как бы замыкает круговорот серы, переводя ее снова в состояние S⁶⁺, наиболее термодинамически устойчивое в кислородной атмосфере планеты и окислительных условиях, существующих в нормально азрированных водоемах.

В табл. 1.1 приведены условия, необходимые для развития отдельных групп микроорганизмов, участвующих в круговороте серы. Границы распространения бактерий, образующих сероводород и окисляющих его в темноте и на свету, пересекаются. Иногда в отдельных естественных условиях все микроорганизмы серного цикла могут развиваться одновременно (рис. 1.1). Это возможно на границе аэробной и анаэробной зон (в воде и донных осадках), где в небольших количествах присутствуют как серово-

дород, так и кислород. Данные условия не являются лучшими для развития аэробной и анаэробной микрофлоры, и поэтому для обеспечения наибольшей скорости роста сульфатредуцирующие и тионовые организмы занимают хотя и соседствующие, но независимые экологические ниши.

1.1. Видовой состав микроорганизмов, восстанавливающих сульфаты до сероводорода

Впервые мнение о бактериальной природе сероводорода в морских осадках было высказано Н.Д.Зелинским [22] в связи с изучением проблемы происхождения сероводорода в водах Черного моря. Из глубоководного ила этого бассейна был выделен анаэробный микроорганизм, названный автором *Bacterium Hydrosulfureum Ponticum*, и показано, что он способен выделять H_2S не только из серосодержащего органического вещества, но и путем восстановления сульфатов при наличии органического вещества, не содержащего серу [23]. Чистые культуры сульфатредуцирующих бактерий позже были выделены из пресноводных и морских водоемов. В последнее время неоднократно проводилась систематизация и классификация видов сульфатредуцирующих бактерий [24—27]. По современным представлениям, существующие виды по способности образовывать споры делятся на два рода: *Desulfovibrio desulfuricans* — не образующие спор и *Desulfotomaculum* — спорообразующие. Род *Desulfovibrio* включает 5 видов: *D. desulfuricans*, *D. vulgaris*, *D. salexigens*, *D. africanus* и *D. gigas*. Род спорообразующих *Desulfotomaculum* включает четыре вида: *Dm. nigrificans* (или *Clostridium nigrificans*), *Dm. orientis*, *Dm. ruminus* и *Dm. acetooxidans*. П.Трудинджер [28] указывает без подробностей на третий род организмов-десульфуризаторов — палочковидных бактерий *Desulfomonas*, обнаруженный в сероводородных водах и илах морей и эстуариев.

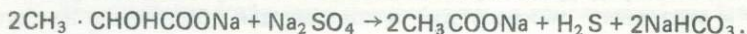
Следует заметить, что, несмотря на широкое распространение сульфатредуцирующих организмов в современных осадках как пресных, так и морских водоемов (что будет показано ниже), изучение их видового состава практически не проводится. Отмечено [29], что в воде и илах морей и пресных водоемов распространены главным образом организмы рода *Desulfovibrio*; представители рода *Desulfotomaculum* обнаруживаются преимущественно в почвах.

Все сульфатредуцирующие организмы являются анаэробами, для их развития необходим низкий окислительно-восстановительный потенциал и, следовательно, отсутствие кислорода. Для жизнедеятельности этих организмов благоприятны величины pH, близкие к нейтральности, но в общем случае они развиваются в средах с pH от 4,0 до 10,0. Постгейт [30] указывает, что оптимальный интервал pH для развития *Desulfovibrio* от 6,3 до 8,6. Более кислая среда угнетает развитие бактерий, а в более щелочной возрастает интенсивность сульфатредукции, но нарушается возобновление бактерий.

Отдельные виды сульфатредуцирующих проявляют склонность к термофилии (*Dm. nigrificans*) и галофилии (способны развиваться в практически насыщенных растворах NaCl). Примером такого рода в природных условиях может служить бактериальное восстановление сульфатов в толще эвапоритов Карабогаз-Гола [31]. Предполагается, что отдельные виды могут проявлять свойства барофилии, поскольку им приходится существовать в природе при давлении до 1000 атм (глубоководные желоба океана).

Энергетический обмен сульфатредуцирующих организмов основан на анаэробном окислении низкомолекулярных органических веществ до CO_2 за счет сопряженного восстановления сульфатов до сероводорода. При культивировании на средах с лактатом образование сероводорода сопро-

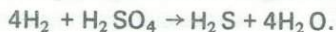
вождается образованием ацетатов и углекислоты:



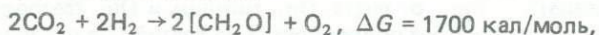
Ранее считалось, что сульфатредуцирующие организмы способны использовать различные органические соединения, в том числе углеводы, углеводороды, нефти, нелетучие жирные кислоты, спирты и другие соединения. Однако позже было показано, что все эти вещества используются лишь культурами накопления или культурами *D. desulfuricans*, содержащими сопутствующие микроорганизмы.

По мнению В.М.Горленко и др. [19], отдельные виды сульфатредуцирующих организмов могут для восстановления сульфатов использовать фумараты, сахара, метанол, этанол, пропанол, бутанол и даже ацетат. В отсутствие сульфатов некоторые виды бактерий растут на органических субстратах как анаэробные бродильщики.

Известна способность *D. desulfuricans* к автотрофному образу жизни на чисто минеральной среде с минимальной добавкой дрожжевого автолизата и использованием энергии окисления водорода. Процесс восстановления сульфатов происходит по реакции



Фиксация углекислоты за счет энергии окисления водорода кислородом сульфатов была показана Ю.И.Сорокиным [32, 33], который установил, что на каждые 10–20 г-экв восстановленной серы сульфатов фиксируется 1 моль CO_2 по реакции



что энергетически более выгодно по сравнению с реакцией



протекающей при фотосинтезе.

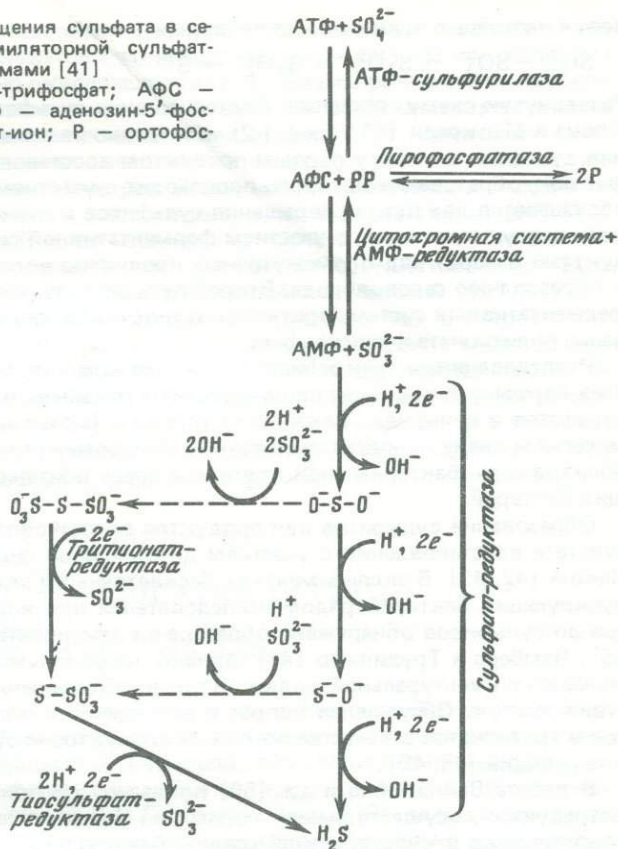
В настоящее время сульфатредуцирующие бактерии относят к хемолитогетеротрофным организмам. Характерной чертой их является полная разобщенность энергетического и конструктивного путей обмена. В энергетической реакции могут использоваться неорганические соединения, молекулярный водород, сульфаты. Энергетический обмен сульфатредуцирующих бактерий по своей биохимии окислительного, а не бродильного типа. В конструктивном обмене они не способны к чисто автотрофной ассимиляции диоксида углерода и для своего роста нуждаются в готовых органических веществах [34].

1.2. Механизм сульфатредукции

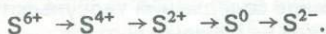
По вопросу абиогенного восстановления сульфатов существует большое число исследований. Многочисленные попытки разных исследователей получить сероводород из сульфатов при низких температурах химическим путем, используя в качестве восстановителей нефть, уголь, сланцы, легкие углеводороды, другие органические вещества и даже водород, не дали положительных результатов при продолжительности экспериментов до года. Опыты с нефтью и другими органическими восстановителями велись и при повышенных температурах (до 100°C), но также не дали положительных результатов. Обзор литературы по вопросу химического образования сероводорода из сульфатов имеется в работах Л.А.Анисимова [35, 36] и В.Л.Мехтиева и Л.Я.Бризановой [37].

Рис. 1.2. Схема превращения сульфата в сероводород при диссимильной сульфат-редукции микроорганизмами [41]

АТФ — аденозин-5'-трифосфат; АФС — аденилсульфат; АМФ — аденозин-5'-фосфат; РР — пиродифосфат-ион; Р — ортофосфат-ион



Процесс химического восстановления сульфатов рассматривается в настоящее время как многоступенчатый:

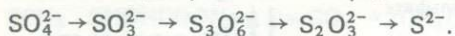


Устойчивость сульфатов определяется высоким энергетическим барьером первых двух ступеней реакции восстановления. Кинетические параметры реакций восстановления сульфатов допускают заметное образование сероводорода при температурах не ниже 150° С [36].

В природных условиях процессы восстановления сульфатов до сероводорода с участием сульфатредуцирующих бактерий происходят при ~2° С и выше со значительной скоростью.

Еще 20 лет назад многие микробиологи считали, что восстановление сульфатов до сероводорода не сопровождается образованием и выделением в среду промежуточных форм серы и, в частности, наличие сульфитов и тиосульфатов в природных водах связывали только с процессами окисления сероводорода [38]. Однако уже в начале 1960-х годов появились первые исследования, показавшие, что на самом деле биохимия сульфатредуцирующего процесса в клетках микроорганизмов-десульфуризаторов значительно сложнее и процесс этот многостадийный, связанный с образованием многочисленных промежуточных соединений серы [39]. Схематически этот про-

цесс в настоящее время можно представить следующим образом [40]:



Развернутую схему процесса бактериальной сульфатредукции приводят Кроуз и Маккреди [41] (рис. 1.2). Как видно из схемы, после проникновения сульфата в клетку первым продуктом восстановления является сульфит-ион, образование которого происходит с участием цитохрома c_3 . Далее обсуждаются два пути превращения сульфитов в сульфиды. Первый — прямой — осуществляется с участием ферментативной системы бисульфит-редуктазы и через ряд промежуточных продуктов восстановления приводит к образованию сероводорода. Второй путь реализуется с участием еще двух ферментативных систем (тритионат- и тиосульфат-редуктазы) через образование политионата и тиосульфата.

Исследованиями микробиологов и биохимиков доказано образование всех перечисленных выше промежуточных соединений на пути превращения сульфатов в сульфиды. Важным не только в биохимическом, но и в геохимическом плане является выделение этих промежуточных продуктов метаболизма серы бактериальной клеткой в среду обитания сульфатредуцирующих бактерий.

Образование сульфитов как продуктов восстановления сульфатов в результате восстановления с участием цитохромной системы было показано Пеком [42, 43]. В экспериментах с бесклеточными экстрактами сульфатредуцирующих бактерий рядом исследователей при восстановлении сульфитов до сульфидов обнаружено образование тритионата и тиосульфата [44—46]. Чамберс и Трудинжер [47], однако, не обнаружили тритионата и тиосульфата в культуральной жидкости при восстановлении сульфита в присутствии клеток. Обсуждался вопрос о возможности образования тиосульфатов и тритионатов в качестве побочных продуктов неорганических химических реакций [48, 49].

В работе Вайнштейна и др. [50] показано, что при бактериальной сульфатредукции, осуществляемой нормально развивающейся культурой микроорганизмов в культуральной среде, обнаруживаются все промежуточные соединения: сульфиты, тритионаты (политионаты) и тиосульфаты. Элементарная сера при сульфатредукции не образуется. Количество тиосульфатов в среде развития сульфатредуцирующих организмов на 1—2 порядка выше количества сульфитов. В то же время отношение содержаний тиосульфатов и политионатов близко к 1. Важно отметить, что на начальных этапах развития культуры бактерий количество промежуточных продуктов восстановления сульфатов в среде превышает количество сероводорода.

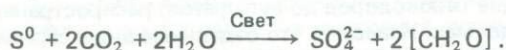
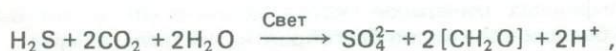
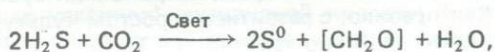
Таким образом, изучение механизма бактериальной сульфатредукции позволило установить, что восстановление сульфатов происходит в несколько стадий и сопровождается образованием и выделением в среду обитания таких промежуточных продуктов, как сульфиты, политионаты и тиосульфаты. В свете этих данных под вопросом остается прямой путь превращения сульфитов в сероводород с участием бисульфит-редуктазы.

1.3. Видовой состав микроорганизмов, окисляющих сульфиды до сульфатов

В условиях окислительной атмосферы и нормально аэрированных природных вод окисление сероводорода, сульфидов и промежуточных по степени окисления серы соединений может осуществляться как чисто химическим, так и микробиологическим путем. В большинстве случаев в природе, по-видимому, окисление комбинированное.

В окислении сероводорода, сульфидов и промежуточных восстановленных форм серы до сульфатов принимают участие различные микроорганизмы (табл. 1.1). Обычно окисляющие серу организмы развиваются на границе кислородной и сероводородной зон в воде или осадках. Мощность такой пограничной зоны изменяется в широких пределах: от нескольких десятков метров (зона смешения кислородных и сероводородных вод в Черном море) до нескольких миллиметров (например, на поверхности анаэробных осадков, контактирующих с кислородсодержащей наддонной водой) [21]. В пределах пограничной зоны наблюдаются резкие изменения окислительно-восстановительных условий, что приводит к "сосуществованию" здесь кислорода и сероводорода, аэробных и анаэробных бактерий [19].

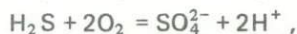
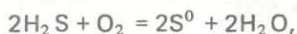
Фототрофные серобактерии, широко распространенные в озерных экосистемах и морях, могут проявить себя лишь в условиях мелководных заливов и эстуариев. В большинстве своем они представлены строго анаэробными формами и потому являются первым барьером на пути распространения сероводорода в верхние горизонты. В случае достаточной освещенности они становятся главными потребителями сероводорода, используя его как донор водорода при фотосинтезе:



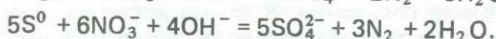
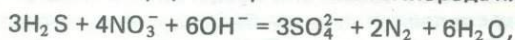
Конечным продуктом окисления H_2S при анаэробном фотосинтезе являются сульфаты или элементарная сера в зависимости от количества в среде сероводорода. При дефиците сероводорода окисление его происходит главным образом до сульфатов, при избытке окисление идет до образования элементарной серы. По мнению В.М.Горленко с сотр. [19], деление серобактерий на формы, выделяющие элементарную серу внутриклеточно и вне клетки, условно. Во всех случаях сера образуется внутриклеточно, а затем выделяется наружу. Некоторые виды пурпурных фототрофных серобактерий в темновых аэробных условиях окисляют сероводород, запасая элементарную серу и далее окисляя ее до сульфата.

Помимо пурпурных (Chromatiaceae) и зеленых (Chlorobiaceae) серобактерий H_2S потребляют другие несерные фототрофные пурпурные и зеленые бактерии. Роль последних в природном круговороте серы, однако, невелика.

В отсутствие света сероводород может проникать в кислородную зону и здесь в аэробных условиях в его окислении принимают участие аэробные бесцветные серобактерии и тионовые бактерии. Бесцветные бактерии (Triobacteriaceae и Beggiatoaceae), распространенные как в пресных, так и в морских средах, развиваются в микроаэрофильных условиях. Их развитие контролируется, с одной стороны, поступлением сероводорода из анаэробной зоны, с другой — необходимостью притока кислорода из лежащей выше окислительной зоны. Окислителем сероводорода служит только кислород:



В окислении восстановленных соединений серы, а также сульфидных минералов принимает участие большая группа микроорганизмов, объединяемая названием тионовых бактерий. Эта группа подразделяется на несколько видов [51]. В составе этой группы находятся как автотрофные — истинно тионовые бактерии, существующие на минеральных средах за счет энергии, выделяющейся при окислении соединений серы низких степеней окисления, и фиксирующие хемосинтетически углекислоту на построение тела, так и миксотрофные, способные как к автотрофному, так и к гетеротрофному существованию. Различно отношение тионовых бактерий к кислороду. Большинство видов являются строгими аэробами. Известны, однако, виды, ведущие микроаэрофильное существование, и даже факультативные анаэробы. К последним в первую очередь следует отнести *Th. denitrificans*, способный в отсутствие растворенного кислорода окислять восстановленные формы серы за счет кислорода нитратов:



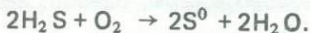
Тионовые бактерии способны к окислению серы в широком интервале кислотнo-щелочных условий. Как правило, с развитием и ростом культуры происходит снижение pH среды, что особенно заметно для *Th. ferrooxidans* при окислении сульфидных минералов, когда величина pH может быть ниже 2. Однако для большинства видов благоприятна нейтральная среда.

Все организмы, окисляющие сероводород до сульфатов, распространены и в соленых, и в пресных водоемах. Известно, что отдельные виды серобактерий и тионовых бактерий требуют для развития повышенного содержания NaCl, т.е. могут быть отнесены к типично морским формам.

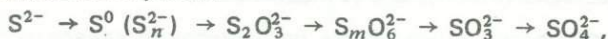
1.4. Механизмы процессов окисления сероводорода

Механизм окисления восстановленных соединений серы до сульфатов представляется в настоящее время достаточно сложным и до конца не изученным. Как химический, так и бактериальный пути окисления являются многоступенчатыми, а расшифровка природы промежуточных продуктов окисления сульфидов представляет достаточно сложную задачу именно в силу двойственной природы процессов окисления и невозможности исключить многие побочные реакции.

При бактериальном пути окисления сульфидной серы первым продуктом окисления является элементарная сера:



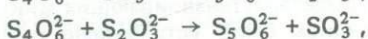
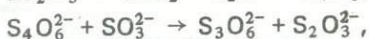
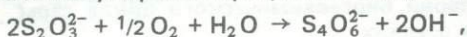
Конечным продуктом окисления сульфидов в аэробных или микроаэрофильных условиях могут быть только сульфаты. Однако в среде, где протекает окислительный процесс, постоянно обнаруживаются промежуточные продукты окисления элементарной серы: тиосульфат-, полиотионат- и сульфит-ионы. По мнению Г.И.Каравайко с сотр. [51], схематически полный путь окисления сульфидов до сульфатов в нейтральной и слабощелочной среде (что отвечает условиям морской воды и осадков) может быть представлен следующим образом:



где $n = 2 \div 5$, $m = 2 \div 6$.

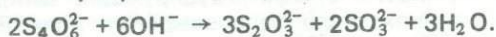
Предположительно такой путь окисления сульфидов ранее принимали Л.Янг и Дж.Моу [52].

Основываясь на этой схеме превращения сероводорода, можно предположить, что образование полисульфидной серы происходит, скорее всего, в результате чисто химического взаимодействия элементарной серы, выделяемой бактериальной клеткой, с сульфидными ионами, еще присутствующими во внешней среде. На основе данных А.Тедера [53], по величине констант равновесия полисульфидных ионов рассчитано, что наиболее устойчивыми при pH 7—8 являются ионы S_3^{2-} и S_6^{2-} [54]. Что касается образования ионов политионатов, то можно рассматривать и химические, и микробиологические пути окисления тиосульфат-иона, а также диспропорционирование политионатов при химическом взаимодействии с сульфидом, сульфитом и тиосульфатом в результате следующих реакций [55—57]:

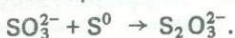


Весьма мала вероятность образования в природных средах (в слабощелочных условиях) дитионовой кислоты (ионов $S_2O_6^{2-}$), которая по составу близка к политионатам, но по своим химическим свойствам и устойчивости в растворах резко от них отличается.

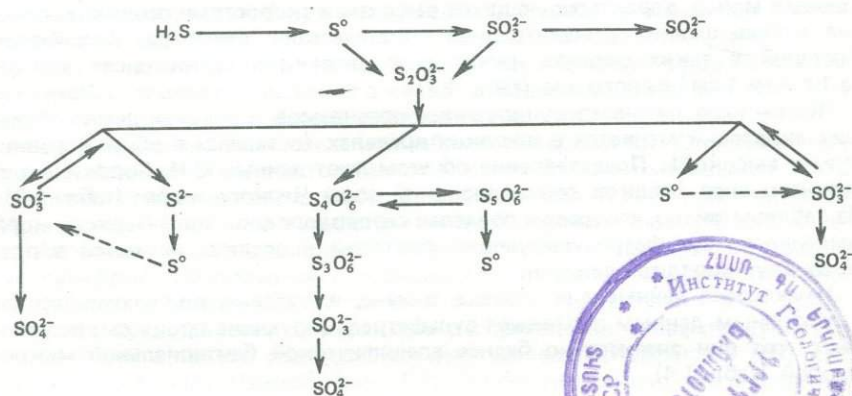
Следует заметить, что в природных (морских) средах со сравнительно стабильными кислотно-щелочными условиями (pH 7,0—8,4) идентификация промежуточных продуктов окисления сульфидов (как, впрочем, и восстановления сульфатов) весьма непроста. Это объясняется прежде всего малой устойчивостью политионатов в щелочных условиях, распадом их с образованием сульфитов и тиосульфатов [55]:



В присутствии S^0 невозможно существование в слабощелочном растворе высоких концентраций сульфит-ионов, поскольку они переходят в тиосульфат по хорошо известной реакции



Таким образом, в условиях морской воды и иловых вод анаэробных осадков окисление сульфидов происходит до сульфатов в результате многочисленных промежуточных превращений, которые схематически достаточно наглядно обрисовали Гольдхабер и Каплан [57]:



4324

Изучению биохимического механизма окисления сульфидов и элементарной серы посвящено большое число работ разных исследователей, например П.Трудинжера [58], Г.И.Каравайко и др. [51]. В результате этих исследований показано, что в окислении сернистых соединений участвуют различные ферментные системы. Энергия, выделяющаяся при окислении сульфидов и промежуточных восстановленных соединений серы до сульфата, аккумулируется в макроэргической связи аденозинтрифосфата. Эта энергия расходуется на восстановление пиридиннуклеотида, который необходим для фиксации CO_2 , и на другие жизненные функции тионовых бактерий.

1.5. Распространенность бактерий биогеохимического цикла серы в осадках

Как уже упоминалось выше, наличие сульфатвосстанавливающих микроорганизмов в современных морских осадках было установлено около 100 лет назад. Начало систематических исследований распространенности сульфатредуцирующих бактерий (а также других групп микроорганизмов) в осадках морей связано с именем Б.Л. Исаченко. Было показано широкое распространение сульфатредуцирующих бактерий в донных осадках Черного, Азовского морей, морей Арктического бассейна [59—61]. Позже большой вклад в микробиологические исследования океанских осадков был сделан американскими учеными К.Зо Беллом, К. Эмери, С. Риттенбергом. Ими изучено распространение сульфатредуцирующих бактерий как в приконтинентальных осадках, так и в осадках глубоководных впадин Тихого и Индийского океанов [62—67]. После появления метода определения интенсивности сульфатредукции с применением радиоактивной метки ^{35}S [68] изучение распространенности сульфатредуцирующих микроорганизмов во многих исследованиях стало сопровождаться прямыми определениями интенсивности образования сероводорода (сульфидов).

К настоящему времени имеется значительный материал, позволяющий описать основные закономерности распространения сульфатредуцирующих организмов в современных осадках морей и океанов. Применение разных методов и сред для учета количества сульфатредуцирующих организмов не во всех случаях позволяет получить сопоставимые результаты по числу клеток бактерий в 1 г или 1 см^3 исследуемых осадков.

Максимальное число сульфатредуцирующих бактерий наблюдается в мелководных осадках заливов, фиордов, окраинных и внутриконтинентальных морей, характеризующихся высокими скоростями осадконакопления и повышенной концентрацией органического вещества. Количество бактерий в таких осадках насчитывает десятки и сотни тысяч клеток на 1 г или 1 см^3 сырого ила (табл. 1.2).

Численность сульфатредуцирующих организмов в осадках даже небольших акваторий меняется в широких пределах (оставаясь в общем сравнительно высокой). Представление об этом дают данные Ю.И. Сорокина для верхнего слоя осадков сероводородной зоны Черного моря (табл. 1.3). Из таблицы видно, что даже в пределах сероводородной зоны Черного моря численность сульфатредуцирующих бактерий в осадках меняется в пределах двух порядков величин.

Имеющиеся данные для осадков океана, в которых по геохимическим и изотопным данным протекают сульфатредуцирующие процессы, показывают, что они значительно беднее специфической бактериальной микрофлорой (табл. 1.4).

Число клеток сульфатредуцирующих бактерий
в прибрежных морских осадках ([69] с добавлениями)

Местоположение осадков	Число клеток в 1 см ³ (10 ³)	Литература
Ваддензее, Голландия	6—70	[70]
Залив Техас, США	1—5	[71]
Ваддензее, Голландия	1—200	[72]
Эстуарий Доллард, Голландия	0,1—10	[69]
Шельф Черного моря, СССР	5—35	[73]
Лимфиорд, Дания	10—130	[69]
Азовское море	0,01—15,3	[74]
Балтийское море	1—1200	[75]
Шельф Южно-Китайского моря	0,05—6	[76]

Таблица 1.3

Распространение сульфатредуцирующих бактерий и интенсивность сульфатредукции
в верхних горизонтах илов Черного моря [77]

Место отбора проб	Номер стан- ции	Глубина, м	Число клеток на 1 г сырого ила	Интенсивность сульфатредук- ции, мг H ₂ S/кг ила в сут
Континентальный склон против устья Дуная	4772	180	6000	1,45
	4773	250	4500	0,97
Континентальный склон против г. Батуми	4745а	230	310000	1,89
	4745б	300	50000	2,31
	4745	1700	800	0,89
Склон против пролива Босфор	4754	1700	12000	0,29
Центры халистатических областей	4750	2000	—	0,027
	4753	2000	—	0,085
Область стыка циклониче- ских течений	4740	2000	3660	0,24
	4751	2000	1000	0,355
	4752	2150	6000	0,116

В распределении сульфатредуцирующих бактерий по вертикали восстановленных осадков наблюдаются следующие закономерности.

В мелководных осадках океана, богатых органическим веществом (они практически лишены окисленного слоя), с более или менее интенсивным восстановительным процессом максимальное количество бактерий находится в поверхностном слое (или вблизи поверхности). С углублением в толщу отложений количество бактерий очень быстро уменьшается, часто до полного отсутствия роста (табл. 1.5). По данным Л.И. Толоконниковой [74], изучавшей процесс сульфатредукции в верхнем слое (10 см) осадков Азовского моря, наибольшее количество бактерий, восстанавливающих сульфаты, наблюдается в зависимости от сезона в слоях 0—2 или 2—5 см. Уже в пределах 5—10 см их количество уменьшается в 2—3 раза. Наглядное представление о характере распределения сульфатредуцирующих бактерий в такого рода осадках дают данные Б.Иоргенсена [69] для осадков Лимфиорда (Дания) (рис. 1.3). Из рисунка видно, что в пределах

Распространения сульфатредуцирующих бактерий в восстановленных осадках Тихого и Индийского океанов [76, 77, 79—81]

Местоположение осадков	Число станций	Число клеток на 1 г сырого ила	Интенсивность образования H_2S , мкг H_2S /кг ила в сут
Тихий океан			
Калифорнийский залив	6	Н.р.—1000	0,01—112,7
шельф и материковый склон Мексики			
у г. Мансанилья	3	Н.р.—10	0,14—0,40
у мыса Масатлан	6	Н.р.—20	0,01—27,8
вблизи Гавайских островов	2	Н.р.—300	0,09—0,59
шельф и материковый склон Перу	3	Н.р.—1000	0,23—210,6
Тасманово море	4	Н.р.—10	Не обн.—0,22
Индийский океан			
Сомалийская котловина	6	2—250	0,48—114,4
Аравийская часть		6—6000	3,6—288,3
Персидский залив	1	2500	122,6

Примечание. Н.р. — нет роста, жизнеспособные клетки не обнаруживаются.

верхних 140 см количество бактерий в осадках убывает примерно на 3 порядка.

В некоторых случаях эта закономерность нарушается и распределение бактерий даже в осадках, богатых органическим веществом, приобретает неупорядоченный характер (табл. 1.6, ст. 664, 668). Такой же неупорядоченный характер распределения бактерий наблюдается в осадках с невысоким содержанием органического вещества (ст. 24, 672). По данным Ю.Н. Мшенского [76], отсутствует уменьшение численности бактерий и в осадках Перуанского желоба, обогащенных S_{org} (ст. 60-11).

Имеющиеся данные позволяют утверждать, что сульфатредуцирующие бактерии встречаются в океанских осадках до горизонтов 5,5 м под поверхностью дна [63, 66]. В осадках Каспийского моря клетки бактерий дают рост на горизонтах 11,0—11,5 м в керне, отобранном при бурении [82].

Несмотря на значительный разброс данных как по количеству клеток сульфатредуцирующих бактерий, так и по характеру их распространения в осадках океана, что объясняется, видимо, и изменением природных условий, и разными методами учета численности бактерий, общая закономерность в их распределении выступает достаточно ясно. Сульфатредуцирующие бактерии и соответственно бактериальный процесс восстановления сульфатов в осадках широко распространены во всех внутриконтинентальных и окраинных морях, а также в приконтинентальной области открытого океана, в осадках, прилегающих к крупным островам и островным системам. В открытом океане с удалением от берегов в пелагические глубоководные области количество сульфатредуцирующих бактерий (как и других групп бактерий-гетеротрофов) в донных осадках резко уменьшается. Пелагические отложения океана (красные глубоководные глины, глобигериновые и радиоляриевые илы) полностью окислены, в них нет сульфатредуцирующих бактерий. В этих осадках, сохраняющих окислительные условия на всю исследованную толщу, отсутствуют видимые проявления восстановительных процессов. Причиной такой приуроченности

Интенсивность сульфатредукции

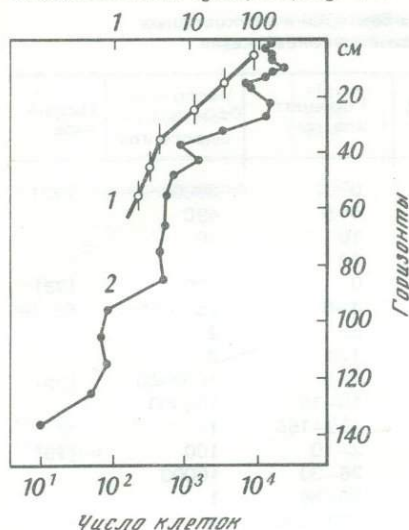


Рис. 1.3. Численность сульфатредуцирующих бактерий и интенсивность восстановления сульфатов в колонке осадков Лимфиорда [69]

1 — интенсивность сульфатредукции; 2 — число клеток бактерий

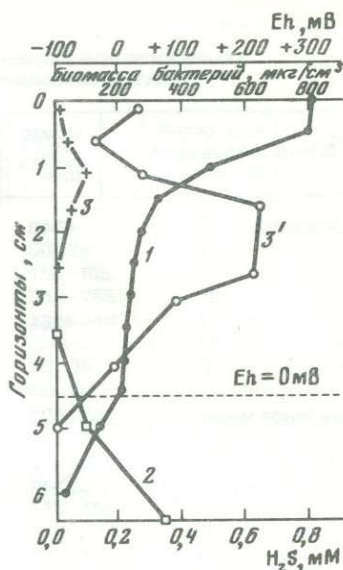


Рис. 1.4. Изменение Eh (1), распределение свободного H_2S (2) и биомассы (3) серобактерий *Beggiatoa* spp. в верхнем слое восстановленных осадков Лимфиорда [88]

Размеры бактерий, мкм: 3 — 3–5; 3' — 5–23. Основная масса бактерий имеет размеры, попадающие во фракцию 5–23 мкм

восстановительных процессов к области прибрежных отложений океана является неравномерность распределения и изменения качественного состава органического вещества (подробнее это обсуждается в следующей главе).

Данных по распределению в осадках океана бактерий, окисляющих сероводород и сульфиды до элементарной серы и сульфатов, пока немного. Объясняется это в первую очередь малочисленностью исследований в этом направлении, а не ограниченностью распространенности данной группы организмов в морях и океанах. Можно полагать, что во всех осадках, где протекают процессы сульфатредукции и происходит образование H_2S , могут присутствовать серные и (или) тионовые бактерии, окисляющие сероводород и сульфиды. Однако необходимым условием их жизнедеятельности является постоянное присутствие (или поступление) окислителя (кислород, нитраты). Таким образом, их развитие и активная деятельность возможны в зоне контакта аэробных и анаэробных условий в воде и донных осадках.

Немногочисленные опубликованные данные в общем подтверждают это положение. В то же время в литературе имеются сомнительные результаты, указывающие на присутствие бактерий, окисляющих сероводород и сульфиды до элементарной серы в осадках со строго анаэробными условиями, куда доступ окислителей трудно представить. К такого рода данным относятся указания А.Е. Крисса [38] о значительном количестве тионовых бактерий в глубоководных сероводородных водах и осад-

Численность сульфатредуцирующих бактерий в мелководных восстановленных осадках разных районов океана

Место отбора проб	Номер станции	Глубина, м	Горизонт ила, см	Число клеток на 1 г сырого ила	Литература
Черное море	4740	2000	0	3660	[73]
			4-5	490	
			10	10	
	4751	2000	20	0	[73]
			0	1000	
4-6			25		
65			2		
Балтийское море	2622	240	120	0	[75]
			0-5	1000000	
			10-15	100000	
	2618	215	150-165	1	[75]
			2-10	100	
26-30			10000		
Южно-Китайское море	110	55	70-85	1	[76]
			150-160	1	
			2-5	500	
			5-10	200	
			30-40	50	
Тихий океан, район Перу	62	600	90-100	0	[76]
			2-3	1000	
			18-20	50	
			90-98	50	
Тихий океан, Калифорнийский залив	665	3250	0-8	10	[79]
			40-45	1000	
			95-100	100	
			320-325	10	
			0-5	300	
Тихий океан, район Гавайских островов	637	550	12-15	15	
			34-38	2	
			90-95	0	
			0-10	6000	[80]
Индийский океан, Аравийское море	1960	520	45-55	250	
			190-200	25	

как Черного моря. Сам факт присутствия клеток тионовых организмов на поверхности глубоководных осадков сероводородной зоны не является невероятным. Удивило бы, если бы была доказана их активность *in situ* в этих условиях, так как на глубинах более 1000 м необходимые окислители полностью отсутствуют. Наличие недействительных клеток тионовых бактерий в таких осадках можно объяснить попаданием их вместе с осаждающимся на дно органическим детритом и неорганической взвесью из зоны смешения (150-300 м) кислородных и сероводородных вод Черного моря. Как показано Ю.И. Сорокиным [83-86], в этой зоне происходит активное окисление H_2S , осуществляющееся и химическим, и микробиологическим путями.

В качестве примеров распространенности тионовых организмов в осадках океана можно привести данные С.С. Беляева и А.И. Нестерова [87] для восстановленных отложений северо-западной части Индийского океана.

Таблица 1.6

Численность сульфатредуцирующих бактерий
в осадках разных зон Тихого океана

Место отбора проб	Номер станции	Глубина, м	Горизонт, ила, см	Число клеток на 1 г сырого ила	Литература
Калифорнийский залив	664	1170	0-8	3	[79]
			60-70	10	
			150-155	2	
			260-265	10	
Шельф Мексики	668	140	335-340	1	[79]
			0-8	15	
			10-20	3	
			60-70	1	
Материковый склон Мексики	672	2900	220-230	10	[79]
			335-345	1	
			10-18	10	
			45-55	0	
Тасманово море	24	755	145-155	0	[76]
			375-385	0	
			565-575	0	
			0-8	0	
			8-29	0	
			29-40	10	
			40-58	10	
			85-95	10	
Перуанский желоб	60-11	6250	120-130	0	[76]
			160-170	0	
			230-240	10	
			320-330	10	
			13-26	0	
			27-40	10	
90-100	100				
191-200	100				

Таблица 1.7

Численность тионовых бактерий в осадках Индийского океана
(Аравийское море) [87]

Номер станции	Глубина, м	Горизонт, см	pH	Eh, мВ	Число клеток на 1 г сырого ила (на среде Баалсруда)
1960	520	0-10	7,2	0	1300
		45-55	7,1	+50	250
		190-200	7,1	+60	2
1961	1040	0-5	7,2	+15	25000
		40-60	7,1	+30	250
		150-160	7,2	0	250

По этим данным в осадках Аравийской части океана в верхних горизонтах повсеместно обнаруживаются клетки тионовых бактерий. В некоторых колонках осадков вблизи берегов Индостана (у устья Инда) тионовые бактерии найдены до горизонтов ~ 2 м от поверхности дна (табл. 1.7).

Примечательно, что характер распределения и численность тионовых и сульфатредуцирующих бактерий в осадках ст. 1960 сходны (см. табл. 1.5).

Распределение серобактерий было изучено Б. Иоргенсенем [88] в поверхностном слое (10 см) восстановленных осадков Лимфиорда (Дания). Показано, что в верхнем пятисантиметровом слое восстановленных осадков с интенсивным процессом сульфатредукции обнаруживается наибольшая численность и биомасса бесцветных серобактерий вида *Veggiatoa* spp. Наибольшая биомасса бактерий обнаруживается не на поверхности, а в подповерхностном слое над горизонтом исчезновения свободного H_2S в иловой воде осадков при Eh, близком к нулю (рис. 1.4). Наибольший вклад в биомассу серобактерий вносят организмы, имеющие размер 5–23 мкм. Общая биомасса серобактерий в этом тонком подповерхностном слое изменяется для разных станций и в разные сезоны года от 5 до 20 г/м². По расчетам автора, эта биомасса обеспечивает окисление 160–180 мг S под 1 м² в день при средней скорости образования H_2S в верхнем слое (10 см) осадков ~ 320 мг S под 1 м² в день. Другими словами, серобактерии полностью окисляют весь H_2S , поступающий в поверхностный слой из нижележащих осадков, что препятствует его выходу в наддонную воду, несмотря на весьма интенсивный процесс сульфатредукции в изученных отложениях Лимфиорда.

1.6. Интенсивность процесса бактериальной сульфатредукции в осадках

Скорость процесса образования сероводорода в ходе бактериального восстановления сульфатов оценивалась разными методами. При исследовании иловых вод осадков интенсивность восстановления сульфатов пытались охарактеризовать по уменьшению содержания сульфатов или сульфатно-хлорного отношения. При изучении распределения соединений серы в осадках скорость образования H_2S определяли по накоплению в осадках суммы восстановленных форм серы — производных H_2S , — зная абсолютные скорости осадконакопления. На этих методах определения интенсивности образования сероводорода мы остановимся в следующих главах. В настоящем подразделе для оценки интенсивности процесса бактериальной сульфатредукции в осадках воспользуемся данными экспериментов с применением радиоактивного изотопа серы ³⁵S.

Метод был предложен М.В. Ивановым [68]. Сущность его заключается во введении сульфата, меченого ³⁵S, в изолированную пробу по возможности ненарушенного исследуемого осадка. После некоторого времени инкубации пробы при температуре, близкой к температуре осадка в природных условиях, определяется количество ³⁵S, перешедшее в форму H_2S (свободный H_2S и сера кислоторастворимых сульфидов железа). Зная исходное содержание природной серы сульфатов в данном осадке, можно рассчитать интенсивность образования H_2S . Позже метод был видоизменен [89]: распределение меченой серы изучалось не только во фракции кислоторастворимых сульфидов, но и в других восстановленных формах, обычно обнаруживаемых в осадках (элементарная S^0 , пиритная $S_{\text{пирит}}$ и органическая $S_{\text{орг}}$ сера). В таком виде метод позволяет не только

**Интенсивность сульфатредукции в верхних горизонтах отложений
(по экспериментам с радиоактивной меткой ^{35}S)**

Местоположение осадков	Интенсивность сульфатредукции, мг S/кг сырого ила в сут	Литература
Осадки литорали и мелководных заливов		
Баренцево море, литораль	9,0–24,3	[93]
Каспийское море, литораль	3,9–8,4	[12]
Северное море литораль	4,9–10,6	[69]
мелководные осадки	1,2–2,5	[69]
Лимфиорд, Дания	2,9–4,9	[69]
Залив Сиваш	15,0–40,0	[94]
Лагуна о-ва Лизард, Австралия	0,9–4,8	[95]
Осадки внутриконтинентальных морей (средние данные)		
Черное море шельф	1,6	[78]
глубоководная часть	0,48	[78]
Азовское море	0,66 (зима)	[74]
	7,55 (лето)	[74]
Балтийское море мелководные участки	1,38	[75]
центральные области	1,10	[75]
Каспийское море, мелководные участки	1,18	[82]
Осадки океана (средние данные)		
Тихий океан		
Калифорнийский залив	0,056	[89]
шельф Мексики	0,045	[89]
континентальный склон Мексики	0,013	[89]
континентальный склон Перу	0,14	[81]
Перуанский желоб	0,002	[81]
окраина Перуанской котловины	0,0006	[81]
Южно-Китайское море шельф	0,13	[81]
глубоководная часть	0,0015	[81]
Тасманово море	0,0001	[81]
Индийский океан		
Аравийское море	0,07	[80]
окраины Сомалийской котловины	0,001	[80]

определять интенсивность образования бактериального сероводорода в осадках, но и скорость бактериальной и химической трансформации H_2S в процессах раннего диагенеза осадков. В настоящее время этот метод находит широкое применение в различных модификациях; время инкубации пробы с введенной радиоактивной меткой изменяется в широких пределах (от 8 ч [69, 90, 91] до нескольких месяцев [89]).

Сейчас имеется достаточно данных, позволяющих оценить и сравнить интенсивность процессов бактериальной сульфатредукции для разных литолого-фациальных обстановок осадкообразования в Мировом океане. Эти данные разных авторов представлены в табл. 1.8, в основу которой положены материалы М.В. Иванова [92], скорректированные и дополненные нами. Из таблицы видно, что интенсивность процессов восстано-

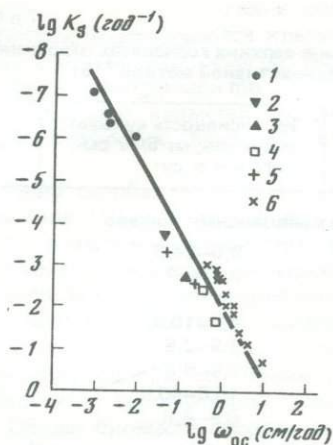


Рис. 1.5. Зависимость константы скорости сульфатредукции от абсолютной скорости осадконакопления восстановленных отложений [96, 97]

1 — глубоководные осадки; 2 — впадина Кариако; 3 — впадина Санта-Барбара; 4 — пролив Лонг-Айленд; 5 — Калифорнийский залив; 6 — дельта Миссисипи

ления сульфатов в природных морских осадках изменяется в очень широких пределах. Если в прибрежных мелководных осадках литорали, лагун, заливов, обогащенных свежим органическим веществом, образование H_2S происходит со скоростью до десятков миллиграммов на 1 кг сырого ила в сутки, то в осадках, переходных от приконтинентальных к пелагическим в открытом океане, интенсивность процесса падает до тысячных и десятитысячных долей миллиграмма. Таким образом, значения интенсивности бактериальных процессов различаются на 5–6 порядков.

Аналогичные данные были приведены ранее [96, 97] для анаэробных осадков с разной скоростью осадконакопления, начиная от осадков дельты Миссисипи до пелагиали океана (рис. 1.5). Из рисунка видно, что имеется хорошо выраженная прямая зависимость между константой скорости сульфатредукции (реакция первого порядка) и скоростью осадконакопления. Не вдаваясь в подробную интерпретацию наблюдаемой зависимости, отметим, что интенсивность бактериального процесса от прибрежных осадков к пелагиали уменьшается на 6–7 порядков.

Большой интерес представляют данные по характеру изменения интенсивности процесса бактериальной сульфатредукции в толще отложений. В осадках с высоким содержанием органического вещества, практически лишенных поверхностного окисленного слоя, несмотря на контакт с придонной кислородсодержащей водой, максимальная интенсивность восстановления сульфатов фиксируется в самом верхнем слое отложений — поверхностный (0–2 см) или подповерхностный (5–10 см) слои. Только в редких случаях имеются отклонения от этого правила. По всем имеющимся данным, с углублением в толщу восстановленных осадков интенсивность процесса падает.

В настоящее время имеющийся фактический материал по изменению интенсивности сульфатредукции с глубиной залегания осадков можно разделить на две группы.

Первая группа данных показывает, что интенсивность восстановления сульфатов уменьшается с глубиной погружения в осадки очень значительно и подчиняется экспоненциальной зависимости. На горизонтах ~ 1 м под поверхностью дна интенсивность уменьшается на 2–3 порядка по сравнению с верхними горизонтами. На рис. 1.6 эта закономерность для осадков Лимфиорда (Дания) и оз. Солар (Синайский п-ов) четко прослеживается. Аналогичные данные получены в последнее время для осад-

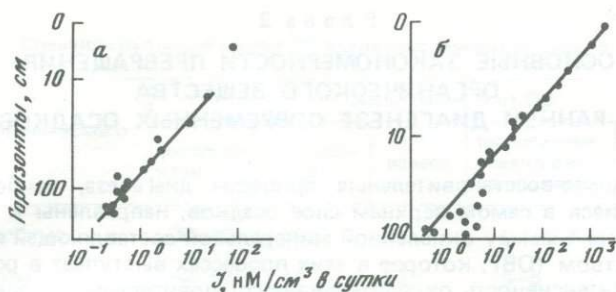


Рис. 1.6. Изменение интенсивности сульфатредукции по вертикали восстановленных осадков [69]

а — Лимфиорд; б — оз. Солар (Синайский полуостровов)

ков материкового склона района Перуанского апвеллинга и для шельфовых осадков Южно-Китайского моря [81] — в пределах верхнего метра отложений интенсивность сульфатредукции падает примерно на 2^й порядка.

Вторая группа данных для сильновосстановленных осадков Калифорнийского залива и континентального склона Мексики [89] показывает лишь линейное уменьшение интенсивности процесса с глубиной. Осреднение данных по отдельным станциям дает уменьшение в ~2 раза на 1 м толщи отложений. Такая же примерно картина наблюдалась в распределении интенсивности сульфатредукции по вертикали в осадках Индийского океана, Балтийского и Каспийского морей [75, 80, 82].

Результаты экспериментов по определению интенсивности бактериальной сульфатредукции в слабовосстановленных осадках, содержащих небольшое количество ОВ, расположенных в краевой области распространения мио- и гемипелагических глин открытого океана, не показывают видимых закономерностей. Интенсивность сульфатредукции как в приповерхностных, так и в слоях, лежащих ниже, небольшая и практически не изменяется на всей исследованной глубине осадков (до 5 м) [80, 81, 89].

Экспоненциальное уменьшение интенсивности сульфатредукции (первая группа данных) в общем согласуется с характером распространения количества сульфатредуцирующих бактерий по вертикали осадков (см. табл. 1.5 и 1.7). Следует, правда, отметить, что интенсивность сульфатредукции в расчете на одну бактериальную клетку может очень сильно меняться в зависимости от условий [98, 99]. Тем не менее многими исследователями отмечается согласованное изменение численности сульфатредуцирующих организмов и интенсивности процесса восстановления сульфатов [69, 74]. На это указывают и данные рис. 1.3.

Линейное изменение интенсивности процесса сульфатредукции не согласуется с представлениями о кинетике процессов. Процессы анаэробного распада органического вещества, а сульфатредукция является основным процессом анаэробного разложения, описываются уравнениями реакций первого порядка, что подтверждается экспериментальными данными [57, 100—103]. В таком случае интенсивность бактериального восстановления сульфатов (или образования сероводорода) должна при погружении в толщу осадков (во времени) уменьшаться по экспоненциальному закону.

Обычно уменьшение интенсивности процессов бактериальной сульфатредукции в направлениях от прибрежных отложений к пелагическим и от поверхностных слоев вниз по вертикали объясняют изменениями количества и качественного состава органического вещества донных осадков.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В РАННЕМ ДИАГЕНЕЗЕ СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ

Окислительно-восстановительные процессы диагенеза, наиболее ярко проявляющиеся в самом верхнем слое осадков, направлены к установлению равновесия между окисленной минеральной составляющей и органическим веществом (ОВ), которое в этих процессах выступает в роли восстановителя. Интенсивность окислительно-восстановительных процессов, глубина превращений минеральной и органической компонент, окончательный минеральный и химический облик осадков определяются многими факторами. Главными являются следующие: физико-географические условия среды осадкообразования, определяющие количество и качественный состав ОВ, попадающего в осадки в ходе седиментации, скорость осадкообразования, минеральный и химический состав абиогенного материала. В ходе окислительно-восстановительных процессов претерпевают изменения и органическая, и неорганическая составляющие осадков.

Основные изменения минеральной составляющей осадков прямо или косвенно связаны с ОВ и происходят за счет энергии химических, а главным образом микробиологических процессов деструкции и минерализации ОВ осадков. Ведущая роль ОВ в процессах раннего восстановительного диагенеза неоднократно подчеркивалась Н.М. Страховым [104—108].

2.1. Основные закономерности превращения органического вещества в седиментогенезе

Интенсивные исследования последних лет позволили Е.А. Романкевичу создать общую схему распределения ОВ в ходе осадкообразования в морях и океанах [109]. Этот вопрос подробно рассмотрен также Н.М. Страховым [107, 110].

Основная масса ОВ, поступающего в осадки, имеет автохтонное планктонное происхождение, доля аллохтонного — не превышает 5%. Процессы деструкции и окисления исходного ОВ начинаются уже в фотическом слое, продолжаются в нижележащих водах, и поэтому состав ОВ, поступающего на дно водоемов, отличается от состава исходного вещества планктона. В количественном выражении дна достигает только 3—8% ОВ (1—3 млрд. т $C_{орг}$ от общего количества 21,1 млрд. т $C_{орг}$), продуцируемого в океане и приносимого с суши [109].

Разложение составляющих ОВ в седиментогенезе происходит с различной скоростью. Наиболее резко это сказывается на содержании белковой составляющей, наименее — у углеводов. Вещества липидной природы занимают промежуточное положение. Представления о степени изменения группового состава ОВ в седиментогенезе дает табл. 2.1, составленная по средним данным Е.А. Романкевича [109]. В ходе осаждения на дно в составе ОВ уменьшается содержание практически всех компонентов группового состава, свойственных живому планктону: белков (и белковоподобных веществ), аминокислот, углеводов, липидов. Это уменьшение компенсируется ростом содержания в составе ОВ продуктов его гумификации: гуминовых и фульвовых кислот и нерастворимых гуминов.

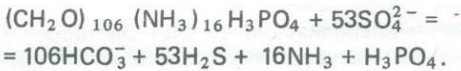
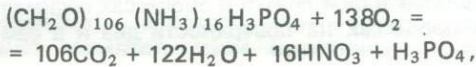
В ходе осадкообразования не остается неизменным и элементный состав ОВ. Для описания процессов как аэробной, так и анаэробной минерализа-

Средний групповой состав ОВ планктона, взвеси и осадков

Группы органического вещества	Содержание, % от ОВ				
	фитопланктон	зоопланктон	взвесь	терригенные осадки окраин океана	пелагические красные глины
Белковоподобные соединения	30—40	55	44	0,1—0,6	Следы
Аминокислоты	40—53	72	50	4—5	1,5
Углеводы (углеводоподобные соединения)	20	10—30	18	7	15
спирторастворимые сахараиды*	4,6	9	8,7	8,4	7
водорастворимые полисахариды*	46,2	8,1	11,8	26,3	3,8
водонерастворимые полисахариды*	46,5	76,7	76,2	65,3	89,2
Липиды	13—25	27	19,5—43	6,3	1
Гуминовые вещества					
гуминовые и фульвовые кислоты	0	0	6	30	6
гумины	0	0	Следы	36	74

* Групповой состав углеводов дается в % от общего их содержания.

ции ОВ применяется так называемая стехиометрическая модель, основывающаяся на среднем составе планктона, впервые предложенная Ф. Ричардсом [111]:



Приведенные выше уравнения описывают минерализацию ОВ в аэробных и анаэробных условиях. При анаэробном разложении процесс бактериальной сульфатредукции является основным и для окисления ОВ используется кислород сульфатов. В аэробной среде окисление ОВ происходит за счет растворенного в воде кислорода и конечными продуктами являются диоксид углерода, фосфат- и нитрат-ионы.

Стехиометрическая модель, казалось бы, открывает большие возможности в изучении процессов минерализации ОВ в водной толще и в осадках. Однако имеются существенные осложняющие моменты, затрудняющие ее использование. Давно замечено, что С-, N- и P-составляющие ОВ проявляют различную устойчивость в процессах минерализации органического вещества. В ходе седиментации разложение взвешенного ОВ происходит в направлении его обогащения углеродом и обеднения азотом и особенно фосфором. По данным Б.А. Скопинцева [112, 113], в составе ОВ взвеси содержание фосфора убывает в 3 раза быстрее, чем азота. Существует мнение, что на глубинах более 200 м в осадках вообще нельзя ожидать накопления заметных количеств органического фосфора [109, 114]. По данным Е.А. Романкевича [109], полученным при изучении взвеси, с глубиной отбора проб отношения N/C и P/C уменьшаются,

причем P/C уменьшается в 1,5–2 раза быстрее по сравнению с N/C. Эти факты говорят о более интенсивной минерализации и деструкции фосфорных и азотных составляющих ОВ в сравнении с углеродом.

В силу указанных причин ОВ, попадающее на дно и участвующее затем в диагенетических окислительно-восстановительных процессах, изменено тем больше, чем больше времени занимает процесс седиментации. Поскольку при процессах седиментации в морской воде происходит минерализация и преимущественный выход из ОВ соединений фосфора и затем азота, то поверхности дна (даже в фиордах, в области шельфа и материкового склона) достигает и принимает участие в диагенетических процессах ОВ уже измененного (обедненного P и N) состава. С поправкой на минерализацию в наддонной воде для ОВ таких осадков принимается следующий состав: $(\text{CH}_2\text{O})_{106} (\text{NH}_3)_9 (\text{H}_3\text{PO}_4)_{0,2-0,7}$ [115–117]. Следует заметить, что указанный состав получен расчетом по результатам анализа иловых вод.

За крайне редкими исключениями деструкция и минерализация ОВ в ходе осадкообразования происходит в аэробных условиях за счет растворенного кислорода наддонной воды и при высоких положительных значениях окислительно-восстановительного потенциала ($E_{\text{Pt}} \approx +0,4 \text{ В}$). На поверхности дна при отсутствии стагнации в придонных водах продолжается аэробная минерализация. Можно предположить, что именно в поверхностных слоях осадков на контакте с кислородом наддонной воды процессы аэробного окисления имеют наибольшую интенсивность, на что указывает громадное количество клеток аэробной микрофлоры (сапрофиты), присутствующие в этих осадках [118].

По оценкам Е.А. Романкевича [109], в результате процессов деструкции и окисления в поверхностном слое теряется 91–97% ОВ, достигающего дна. В итоге только $< 1\%$ ОВ (0,4% или 85 млн. т $\text{C}_{\text{орг}}$ в год), ежегодно продуцируемого в океане и поступающего с суши, захоранивается в осадках. Основная масса его растворяется и окисляется в процессах седиментогенеза, значительная часть — в процессах на поверхности дна и в самом верхнем слое осадков.

Таким образом, основной путь разрушения ОВ в воде и на поверхности осадков океана — аэробная минерализация за счет растворенного в воде кислорода. При этом продукты распада и минерализации ОВ пополняют запасы биогенных элементов в наддонной воде морей и океанов.

2.2. Соотношение аэробного и анаэробного распада органического вещества в диагенезе

Из схематической карты распределения углерода ОВ в осадках Мирового океана (рис. 2.1, см. вкл.) видна строгая приуроченность повышенных концентраций его к приконтинентальной зоне осадконакопления. Следствием ярко выраженной циркумконтинентальной зональности в распределении ОВ является обогащенность осадков шельфов и континентальных склонов и их подножий и, наоборот, крайняя обедненность глубоководных пелагических отложений ложа океана. Анализ кернов глубоководного бурения показывает, что подобный характер распределения ОВ наблюдается в осадках океана по крайней мере с миоцена [119]. Весьма вероятно, что он характерен и для более древних отложений.

Данные табл. 2.2 наглядно демонстрируют неравномерное распределение содержаний (и особенно абсолютных масс) ОВ в голоценовых осадках океана. Более двух третей площади дна Мирового океана приходится на область ложа, содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в осадках которого составляет 0,3%. Результаты исследований окислительно-восстановительных условий и процессов

Накопление $C_{орг}$ в современных осадках Мирового океана в голоцене ([120] с добавлениями)

Геоморфологические зоны дна океана	Площадь		Средняя мощность голоценового слоя, м	Масса осадков		Среднее содержание $C_{орг}$, %	Масса $C_{орг}$	
	10^6 км ²	%		10^{13} т	%		10^{10} т	%
Шельф	26,7	7,4	0,8	3,2	16,0	0,7	22,4	10,0
Материковый склон и подножие	76,5	21,2	1,5	14,9	74,5	1,3	195,0	87,5
Ложе	257,0	71,4	0,05	1,9	9,5	0,3	5,4	2,5
Всего	360,2	100		20	100		222,8	100

в осадках Тихого и Атлантического океанов показывают, что при таком содержании ОВ восстановительные процессы в осадках места не имеют — по всей исследованной толще осадков окислительная среда, величина $E_{рт}$ изменяется мало и остается предельно высокой: $+0,5 \div +0,6$ В [21, 116, 121—125]. В иловой воде таких осадков сохраняется свободный кислород и активны нитрифицирующие аэробные микроорганизмы [126—129]. Кроме того, в твердой фазе осадки имеют большой резерв активного кислорода, связанного в соединениях четырехвалентного марганца. В этих условиях минерализация ОВ происходит по схеме аэробного распада.

По данным Дж. Муррея и В. Грундманиса [128, 129], в пелагических красных глинах и карбонатных осадках, характеризующихся скоростью осадконакопления 0,2—2,0 см в 1000 лет, аэробный распад ОВ практически заканчивается в поверхностных горизонтах (10—25 см), о чем свидетельствует асимптотическое выравнивание концентрации растворенного O_2 в иловой воде (рис. 2.2).

Имеющиеся в настоящее время фактические данные показывают, что предельным содержанием $C_{орг}$, выше которого в осадках океана начинаются диагенетические восстановительные процессы, может быть принято 0,5% [124, 130]. При более высоких концентрациях ОВ в осадках наблюдаются уже следы начала восстановительных процессов, показывающие, что кислород в иловой воде в активной форме (соединения четырехвалентного марганца) в осадках отсутствует. Спорадически в отдельных слоях толщи отложений появляются следы деятельности анаэробных сульфатредуцирующих бактерий — небольшие количества восстановленных соединений серы, производных бактериального H_2S . В осадках морей (например, Средиземного, Тирренского) и океанов (например, Индийского) восстановительный процесс иногда наблюдается и при меньших концентрациях $C_{орг}$ [131—133]. В толще таких осадков в отсутствие кислорода диагенетические процессы превращения ОВ протекают уже по схеме анаэробного распада. Интенсивность анаэробного распада ОВ зависит от его содержания. В осадках с концентрацией $C_{орг} > 1\%$, как правило, наблюдается интенсивный восстановительный процесс.

Минимальные абсолютные скорости осадкообразования в области ложа океана приводят к тому, что абсолютная масса отлагающихся осадков составляет только ~9% от общей массы осадочного материала, поступающего на дно, а масса ОВ составляет здесь ~2,5% от общей массы ОВ, захораниваемого в осадках (см. табл. 2.2): в Тихом океане захорани-

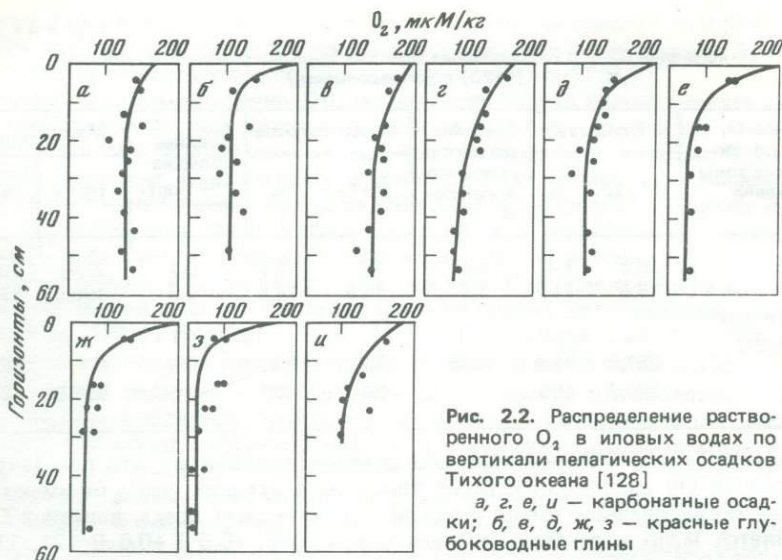


Рис. 2.2. Распределение растворенного O_2 в иловых водах по вертикали пелагических осадков Тихого океана [128]

а, г, е, и — карбонатные осадки; б, в, д, ж, з — красные глубоководные глины

вается $\sim 3,2\%$, в Атлантическом $\sim 13\%$ C_{org} от общего его количества, погребяемого в осадках океанов [109].

Таким образом, только осадки пелагических областей океана характеризуются окислительным аэробным типом распада ОВ. Как показано выше, и величина абсолютных масс осадков, и величина абсолютных масс ОВ в этих областях имеют весьма небольшие значения в общей массе осадков и ОВ океана.

В приконтинентальной области, характеризующейся значительно более высокими скоростями осадконакопления, абсолютными массами осадочного материала (порядка 90% от общего) и более высокими концентрациями ОВ, последнее подвергается смешанному типу распада. Аэробный распад ОВ на поверхности дна и в верхнем слое отложений меняется в толще отложений на восстановительный, анаэробный, основой которого являются бактериальные процессы восстановления сульфатов. Область смешанной аэробно-анаэробной минерализации ОВ в диагенезе не ограничивается только шельфом, континентальным склоном и его подножием. Имеющийся в настоящее время фактический материал по окислительно-восстановительным условиям в осадках океана позволяет заключить, что и в краевых частях ложа океана ОВ подвержено аэробно-анаэробному окислению. Важно подчеркнуть, что в осадках приконтинентальной зоны в подповерхностном слое, ограниченном диффузионным проникновением кислорода из наддонной воды, одновременно происходит и аэробное, и анаэробное окисление ОВ. Ниже границы проникновения кислорода в осадки господствует чисто анаэробный распад.

Определить в настоящее время реальную роль или соотношение аэробного и анаэробного типа распада в минерализации ОВ в приконтинентальной области осадконакопления для океана в целом не представляется возможным. Факторами, которые влияют на это, являются абсолютные скорости осадконакопления, исходное содержание ОВ, гранулометрический и вещественный состав самих осадков, гидрологический режим наддонной воды.

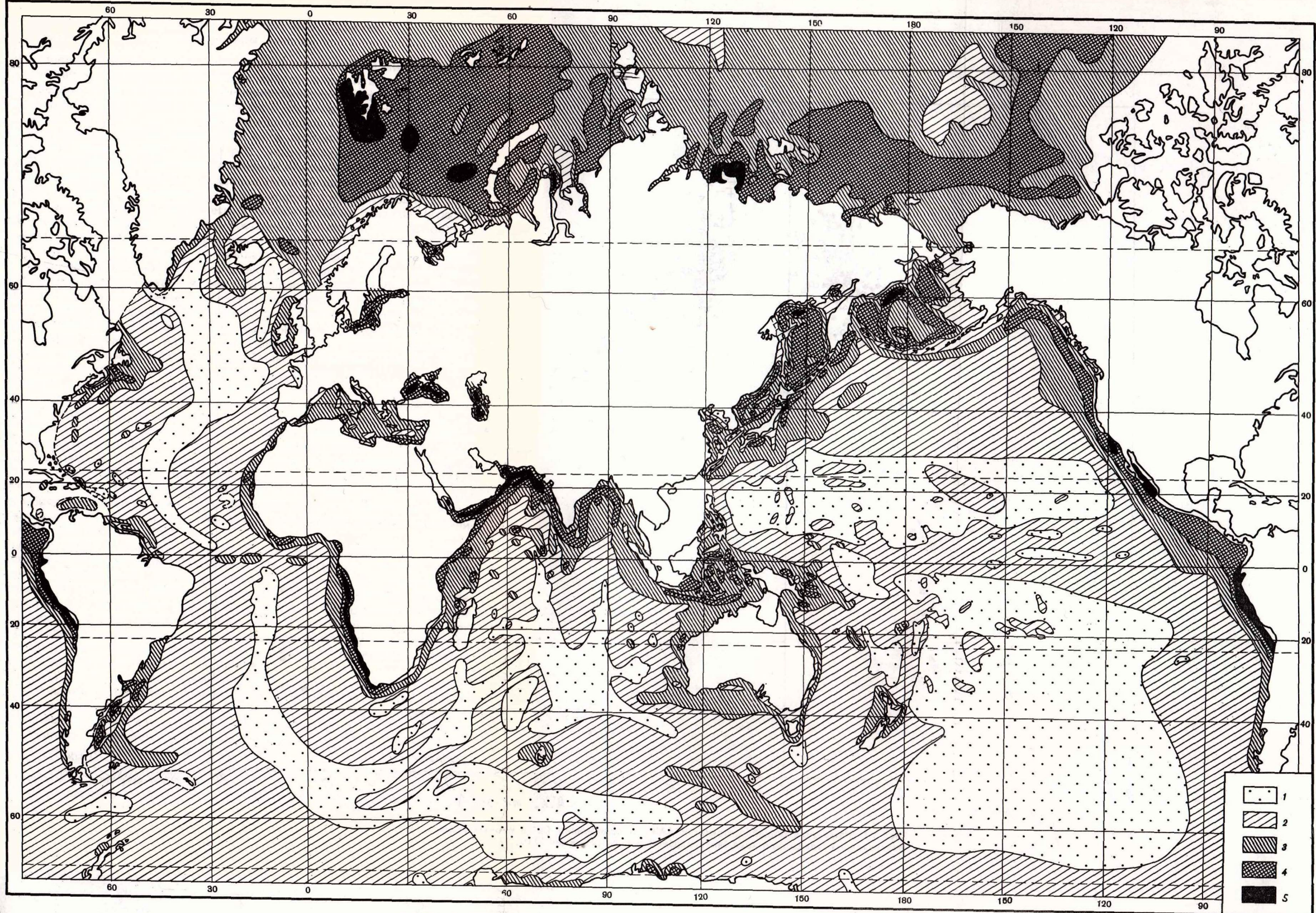


Рис. 2.1. Распределение Сорг в верхнем слое осадков Мирового океана (слой 0—5 см)
 [109], % на сухое вещество
 1 — < 0,25; 2 — 0,25—0,50; 3 — 0,5—1,0; 4 — 1,0—2,0; 5 — > 2,0

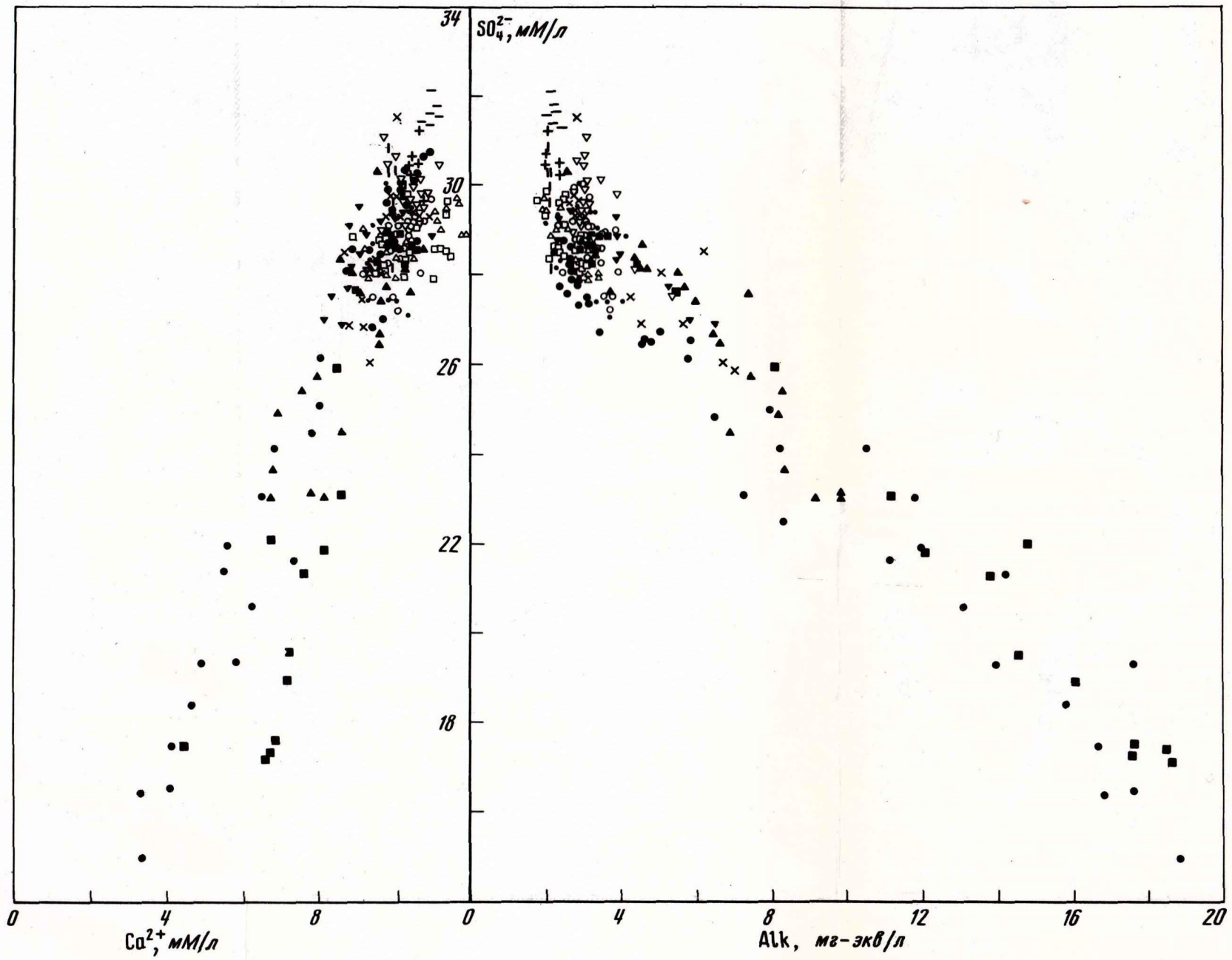


Рис. 3.7. Изменение общей щелочности (Alk) и содержания Ca в иловых водах с уменьшением сульфатов в ходе бактериальной сульфатредукции [116]

2.3. Превращения органического вещества при аэробном распаде

В условиях окислительного диагенеза ОВ изменяется и минерализуется под действием свободного кислорода иловой воды и активного кислорода твердой фазы осадков, не оставляя заметных следов ни в составе иловых вод, ни тем более в твердой фазе осадков. При ничтожных концентрациях ($< 0,3\% C_{орг}$) в сильноокислительных условиях толщи пелагических осадков океана распад ОВ не в состоянии изменить физико-химических условий среды (E_{pT} и pH); не происходит в результате распада ОВ и каких-либо заметных изменений в химическом составе иловых вод пелагических окисленных осадков. Невысокое содержание ОВ и его крайняя степень метаморфизации еще в водной толще приводят к тому, что даже на поверхности пелагических глубоководных осадков (красные глины Северо-Западной и Северо-Восточной котловин Тихого океана) количество аэробной микрофлоры крайне мало [118]. В толще окисленных осадков ложа океана ОВ показывает глубокую стадию преобразования. В групповом составе ОВ преобладают гуминовые кислоты, а в нижних горизонтах колонок исчезают и они, превращаясь в нерастворимые гумины (кероген). Белковоподобные соединения присутствуют в следовых количествах только в поверхностном слое осадков (0—5 см). Связанные аминокислоты присутствуют во всей толще осадков. По всей вертикали окисленных осадков отмечается наличие углеводов; в их составе доминируют (92—96%) водонерастворимые полисахариды. В составе липидов преобладают малополярные, полярные — почти отсутствуют [134].

Следует заметить, что сравнительное постоянство группового состава ОВ по вертикали (кроме белковоподобных соединений) пелагических осадков наблюдается на фоне значительного уменьшения содержания его с глубиной в толще осадков. Это уменьшение наиболее резко выражено в самых верхних слоях (5—10 см), иногда продолжается до 50 см. Сравнение содержания $C_{орг}$ в поверхностном слое со средневзвешенным по колонкам показывает, что в верхних горизонтах окисленных осадков минерализуется до 50—75% ОВ, поступающего в эти осадки [134, 135]. Для глубоководных красных глин, радиоляриевых илов и пелагических карбонатных осадков в верхнем слое (20—30 см) окисленных осадков минерализуется 60—70% ОВ [129, 136].

Ведущая роль в аэробной минерализации ОВ в современных осадках принадлежит сапрофитным бактериям. Их численность обычно коррелирует с содержанием легко усвояемых органических соединений и указывает на активность биохимических процессов в природных экосистемах. В табл. 2.3 приведены данные о численности сапрофитных бактерий в верхних горизонтах осадков Тихого океана и Аравийского моря. Как видно, количество бактерий в осадках закономерно уменьшается при движении от зоны шельфа к пелагическим осадкам — от миллиона клеток до сотен и десятков клеток в 1 г сырого ила.

В пелагических окисленных карбонатных осадках и красных глубоководных глинах количество сапрофитной микрофлоры быстро уменьшается с погружением в толщу. В слоях 10—20 см под поверхностью дна обнаруживаются лишь единичные клетки организмов в 1 г сырого ила. Также быстро уменьшается число сапрофитов и в осадках приконтинентальной зоны. Десятки и сотни тысяч клеток организмов в поверхностном слое сменяются десятками клеток и единичными клетками в пределах первых дециметров осадков.

Причиной резкого уменьшения числа бактерий гетеротрофов в пелаги-

Численность сапрофитных бактерий в верхних горизонтах осадков океанов [118, 137]

Номер станции	Горизонт, см	E_{Pt} , мВ	$C_{орг}$, %	Число клеток бактерий в 1 г сырого ила	Глубина моря, м	Координаты станций
Тихий океан у побережья Мексики						
668	0-8	-80	3,66	160000	140	23°23' с.ш., 106°57' з.д.
669	0-8	+10	4,25	36000	1000	23°14' с.ш., 107°07' з.д.
670	0-8	+110	3,54	43000	1450	22°36' с.ш., 107°25' з.д.
671	0-8	+150	2,36	2600	2450	22°02' с.ш., 108°20' з.д.
672	0-8	+480	1,48	1500	2900	21°28' с.ш., 109°14' з.д.
673	0-8	+600	0,80	35	3280	20°29' с.ш., 110°53' з.д.
674	0-5	+600	0,37	95	3470	19°32' с.ш., 112°25' з.д.
Индийский океан (Аравийское море)						
1960	0-10	0	0,63	350000	520	23°25' с.ш., 67°15' в.д.
1961	0-5	+15	0,94	1080000	1040	23°05' с.ш., 67°00' в.д.
1959	2-10	+135	1,09	120000	1890	21°26' с.ш., 67°02' в.д.
1958	0-3	+500	1,03	2300	3240	19°01' с.ш., 67°02' в.д.
1956	0-10	+550	0,23	770	4000	14°02' с.ш., 67°04' в.д.
1954	0-10	+550	0,44	120	4524	8°55' с.ш., 66°58' в.д.

ческих отложениях с предельно низкими скоростями осадконакопления служит исчерпание лабильного ОВ уже в верхних 10-20 см отложений, что подтверждается стабилизацией содержания $C_{орг}$ и характером распределения кислорода (см. рис. 2.2) [129, 136]. В восстановленных осадках приконтинентальной зоны с более высокими концентрациями ОВ на характер распределения сапрофитов в первую очередь влияет исчезновение (или резкое падение содержания) кислорода в поровой воде подповерхностных горизонтов осадков. Причем это уменьшение до полного исчерпания кислорода в первую очередь обеспечивается самой популяцией гетеротрофных аэробов, каковыми являются сапрофиты.

Важнейшим геохимическим последствием аэробной деструкции ОВ в осадках приконтинентальной области океана является потребление

молекулярного кислорода сапрофитной микрофлорой. Это в конечном счете приводит к полному исчезновению кислорода, смене окислительной обстановки на восстановительную и к развитию процесса анаэробной минерализации ОВ.

2.4. Превращения органического вещества при анаэробном распаде

В осадках шельфов и материковых окраин океанов, а также в окраинных и внутренних морях, где содержание ОВ значительно выше, чем в пелагиали океанов, и изменяется от 0,5 до 20% (а в некоторых случаях и несколько больше), распад и минерализация ОВ в осадках имеют принципиально другое значение и приводят к коренным изменениям как самих осадков, так и заключенных в них иловых вод. В результате окислительно-восстановительных процессов, происходящих в осадках, содержание ОВ по вертикали отложений уменьшается. Значительно более высокие абсолютные скорости осадкообразования и наличие микрофлоры в глубоких горизонтах осадков приводят к тому, что процесс разложения ОВ растягивается на многие метры отложений и кажется более медленным, чем в пелагиали. Однако в расчете на временную шкалу и абсолютные массы распадающегося ОВ это, по всей видимости, не так.

Изучение изменения группового состава ОВ в осадках окраин океана с повышенным количеством $C_{орг}$ позволяет сделать следующие основные выводы [109, 134, 138, 139].

Основой ОВ в таких осадках являются гуминовые и фульвовые кислоты и нерастворимые гумины. В осадках с достаточно хорошо развитым восстановительным процессом (северо-западная часть Тихого океана) в 5–8 м слоях, отвечающих времени осадконакопления 100–200 тыс. лет, содержание нерастворимых гуминов практически не увеличивается, можно говорить лишь о тенденции к увеличению с глубиной. В то же время процесс гумификации выражен достаточно отчетливо, содержание суммы гуминовых и фульвовых кислот возрастает по колонкам с 18–19 до 36–38% от общего количества ОВ. Содержание белковоподобных веществ мало, они в количествах 0,2–0,6% в сумме ОВ присутствуют от поверхности дна до горизонтов 6–8 м. Сумма аминокислот в составе ОВ вниз по колонкам отчетливо уменьшается [140]. С этим, видимо, связано и увеличение с углублением в толщу осадков отношения C/N в составе ОВ.

Общей закономерностью распределения углеводов в колонках осадков является уменьшение их по вертикали [141]. Наиболее резкое падение содержания углеводов происходит в верхних горизонтах осадков (50–100 см). Основу углеводов составляют водонерастворимые полисахариды. Однако в восстановительных условиях с глубиной растет содержание водорастворимых полисахаридов за счет деструкции водонерастворимых. Содержание свободных липидов в восстановленных осадках склона уменьшается по вертикали примерно в 1,5 раза. Общее направление превращения липидов — увеличение в их составе нейтральных и малополярных соединений.

В восстановленных осадках, обогащенных ОВ, уменьшение лабильности наблюдается в следующем ряду: углеводы—аминокислоты—липиды—гуминовые кислоты—гумины [134].

За редким исключением, когда анаэробные условия создаются уже в наддонной воде или свободный сероводород присутствует в поверхностном слое отложений (Черное море, Готландская впадина Балтийского моря и подобные им бассейны), анаэробному распаду ОВ всегда предшествует

аэробная минерализация за счет кислорода придонных вод. Это свойственно всем отложениям приконтинентальной области океанов. Даже в случае отсутствия визуально заметного окисленного слоя на поверхности и при наличии сульфатредуцирующего процесса в поверхностных горизонтах отложений в верхних горизонтах одновременно осуществляются и аэробный, и анаэробный процессы разложения ОВ. На это указывают результаты микробиологических исследований.

В случаях, когда проводилось параллельное изучение распространения аэробной и анаэробной микрофлоры, в верхних слоях осадков океана одновременно обнаруживались аэробные сапрофитные бактерии и анаэробные сульфатредуцирующие и метанообразующие [79, 87, 118, 137, 142]. Подтверждение этому мы находим и в обнаруженных в подповерхностных слоях восстановленных осадков диагенетических максимумах нитратов и сульфатов [124, 143–146]. Местоположение в толще осадков диагенетического максимума нитратов (и сульфатов) указывает на границу проникновения в толщу отложений хотя бы микроколичеств кислорода. Мощность слоя одновременного аэробно-анаэробного распада ОВ достигает 20–50 см. Максимальная глубина диагенетического максимума сульфатов, обнаруженная в осадках материкового склона Японии, располагалась на горизонте 90–100 см [147]. В большинстве опубликованных работ природу этого слоя обычно связывают с глубиной биотурбулентного перемешивания осадков бентосными роющими организмами. Чисто анаэробный распад ОВ происходит только ниже этого верхнего слоя отложений.

В анаэробном разрушении органического вещества выделяются две стадии [148]. На первой гетерогенная группа анаэробных бактерий, так называемые первичные анаэробы, подвергает ферментативному гидролизу и брожению основные классы органических соединений — белки, липиды и полисахариды с образованием низших жирных кислот, спиртов, альдегидов, кетонов, CO_2 и H_2 . Эти метаболиты на второй стадии анаэробной деструкции служат субстратами для "вторичных" анаэробов — сульфатредуцирующих и метанообразующих бактерий. На рис. 2.3 показана схема анаэробной деструкции ОВ.

Таким образом, в анаэробных природных экосистемах в процессе деструкции ОВ происходит постоянное образование и потребление низкомолекулярных органических соединений. При этом первая стадия анаэробного разрушения, как правило, опережает вторую, поэтому в иловых водах осадков накапливается некоторое количество интермедиатов.

Наиболее ярко процессы деструкции и минерализации ОВ проявляются в окраинных осадках океанов и морей при изучении состава иловых вод. Организация и начало систематического исследования иловых вод современных осадков связаны с именем С.В. Бруевича. С самого начала (первые работы выполнены в 1930-х годах и посвящены изучению осадков Каспийского моря) исследования иловых вод были направлены на изучение биогенных элементов (минеральные формы С, N, P и Si). Позже, в 1950-х годах, под руководством С.В. Бруевича начаты систематические исследования элементов основного солевого состава и ОВ иловых вод. К настоящему времени накоплен большой фактический материал, который в части основного солевого состава иловых вод, метаморфизации его в диагенезе и типизации обобщен О.В. Шишкиной [149]. Не имея возможности подробно разбирать работы по изучению закономерностей распределения биогенных элементов в иловых водах, следует отметить, что наибольший вклад в развитие этой темы внесен Е.Д. Зайцевой [150–153].



Рис. 2.3. Схема анаэробного ферментативного распада основных групп ОВ по С.С. Беляеву [137]

В результате проведенных исследований было установлено, что иловые воды даже поверхностных слоев осадков значительно обогащены биогенными элементами и растворенным ОВ по сравнению с наддонной морской водой, степень обогащения в общем связана с содержанием ОВ в твердой фазе осадков. Эти явления объясняются распадом и деструкцией ОВ осадков в анаэробной среде главным образом за счет бактериального восстановления сульфатов. Подробнее о роли бактериальной сульфатредукции в анаэробном окислении ОВ осадков и метаморфизации иловых вод рассказано в следующей главе (см. подразделы 3.3 и 3.4).

2.5. Кинетика минерализации органического вещества в осадках

Многочисленные исследования процесса минерализации ОВ в природных средах позволили установить, что скорость процесса удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка. Лишь к начальным стадиям разложения свежего ОВ могут быть в некоторых случаях применимы уравнения реакции нулевого порядка. Кинетикой реакций первого порядка описываются процессы разложения отмершего планктона, растворенного ОВ речных и морских вод, аэробного и анаэробного распада ОВ морских и океанских донных отложений. Она одинаково удовлетворительно применима как при модельных лабораторных экспериментах, так и при изучении процессов в природных системах.

Стехиометрическая модель аэробного и анаэробного распада позволяет проводить оценки скоростей процессов по С-, N-, P-составляющим ОВ, по расходу кислорода (биологическое потребление кислорода), по убыли сульфатов.

Если процесс минерализации ОВ описывается реакцией первого порядка, скорость реакции зависит от концентрации и природы этого вещества

(его склонности к распаду), определяемой константой скорости: $dC/dt = -kC$, где C — концентрация минерализуемого ОВ (или углерода, азота, фосфора), k — константа скорости реакции первого порядка, t — время.

Количество минерализовавшегося вещества за время t определяется равенством

$$G_t = G_0 e^{-kt},$$

где G_0 — исходное количество при $t=0$, $k = (1/t) \ln(G_0/G_t)$. Константа скорости реакции зависит от температуры: с увеличением температуры процесса константа увеличивается.

Имеющиеся данные лабораторных и модельных природных исследований показывают, что константа скорости минерализации ОВ в природных средах изменяется в очень широких пределах. Так, по данным Б.А. Скопинцева [154, 155], константы скорости аммонификации и фосфатофикации ОВ отмершего планктона (фито- и зоопланктон, смешанные популяции) изменяются от 0,038 до 0,092 и от 0,063 до 0,074 сут⁻¹ соответственно. Проведение параллельных экспериментов в аэробных и анаэробных условиях показывает, что скорости минерализации сопоставимы. Интенсивность аэробной минерализации была лишь на 10–15% больше, чем в отсутствие кислорода, только в начальный период опыта [155]. В последующем скорости аэробной и анаэробной минерализации выравнивались.

В условиях лабораторных экспериментов минерализация ОВ планктона никогда не происходит полностью. Степень минерализации при длительной инкубации в анаэробных и аэробных условиях составляет 70–80% от исходного ОВ. Остальные 20–30% в конце эксперимента представлены образовавшимся в ходе метаморфизации трудноусвояемым ОВ — водным гумусом, находящимся преимущественно в нерастворимой форме.

Изучение кинетики анаэробного распада ОВ донных осадков (богатых ОВ) проводились *in situ* в экспериментальных боксах, устанавливаемых на дне (глубина моря около 10 м). Полученные данные по скорости сульфатредукции (k_S), аммонификации (k_A) и фосфатофикации (k_P) показывают, что распад ОВ хорошо описывается кинетикой реакций первого порядка. Рассчитанные константы скорости следующие: $k_S = 0,89 \cdot 10^{-2}$, $k_A = 0,29 \cdot 10^{-2}$, $k_P = 1,9 \cdot 10^{-2}$ сут⁻¹ [156–159]. Сравнение с данными для свежеемершего планктона показывает, что даже при малых глубинах ОВ осадков имеет константы распада примерно на порядок меньше.

Примером модельного лабораторного определения скорости распада ОВ могут служить эксперименты группы FOAM, выполненные в проливе Лонг-Айленд на осадках с глубины ~9 м [160]. В эксперименте для верхних 10 см отложений (зона биотурбации) послойно для 3–4 горизонтов определяли потенциальную интенсивность сульфатредукции по уменьшению во времени содержания SO_4^{2-} в иловой воде натуральных осадков, изолированных от поступления кислорода (в естественных условиях дна в этом слое происходит аэробно-анаэробный распад ОВ). Обсчет этого эксперимента, выполненный Р. Бернером [161], показал, что ОВ осадков характеризуется $k_S = 0,60$ год⁻¹. Это значение несколько ниже, но близко к данным Р. Хальберга [156], полученным в боксовых экспериментах.

Следующая группа данных по скорости анаэробной минерализации ОВ получена по результатам исследования иловых вод восстановленных осадков [96]. Значения k_S и k_N , приведенные в табл. 2.4, получены обчетом кривых убыли сульфатов (в ходе бактериальной сульфатредукции) и возрастания аммония в иловых водах по вертикали осадков с разной скоростью осадконакопления.

Константы скорости анаэробной минерализации органического вещества осадков при разной скорости осадконакопления [96]

Местоположение осадков	Скорость осадконакопления, см/1000 лет	Константы скорости анаэробной минерализации, 10^{-6} год $^{-1}$	
		k_S	k_N
Венесуэльская впадина, DSDP, ст. 149	0,75	0,089	0,0098
Индийский океан, Восточно-Африканское континентальное поднятие, DSDP, ст. 241	2,0	0,42	0,31
Индийский океан, Мозамбикский пролив, DSDP, ст. 242	2,1	0,28	0,17
Карибское море, DSDP, ст. 148	7,4	1,0	0,97
Карибское море, желоб Кариако, DSDP, ст. 147	46	240	2,7
Бермудские о-ва, пролив Харрингтон	70	—	800
Впадина Санта-Барбара	160	2 400	420
Залив Саанич	400	—	290
Пролив Лонг-Айленд	1 000	57 000	
Пролив Соммес	2 000	190 000	45 000

Из таблицы видно, что константы скорости минерализации ОВ в осадках океана изменяются в пределах 7–8 порядков величины. Увеличение стойкости ОВ к распаду происходит с уменьшением скорости осадконакопления от прибрежных отложений с "ураганными скоростями", $\sim 1 \div 2$ см/год до осадков ложа, где они уменьшаются до долей сантиметра в 1000 лет. Как показано выше (см. рис. 1.5), между константами скорости распада ОВ и абсолютными скоростями осадконакопления в логарифмической шкале существует хорошо выраженная прямая зависимость.

Для окислительных условий пелагических осадков Тихого океана имеются данные по константам скорости аэробной минерализации ОВ. Карбонатные осадки и радиоляриевые илы Тихого океана в области между разломами Кларион и Клиппертон характеризуются низкими скоростями осадконакопления (1,5–5,8 мм в 1000 лет) и константами скорости распада лабильного ОВ $(3,2-25,7) \cdot 10^{-6}$ год $^{-1}$ [136]. Такие значения констант скорости минерализации ОВ соответствуют времени его полураспада 220 000 и 25 000 лет соответственно.

Значительно более высокие значения констант скорости минерализации ОВ глубоководных пелагических красных глин и карбонатных осадков центральной части Тихого океана получены В. Грундманисом и Дж. Мереем [129]. Константы скорости минерализации, рассчитанные по изменению концентрации $S_{орг}$ с погружением в толщу осадков с учетом биотурбулентного воздействия составляют $(0,5 \div 7,8) \cdot 10^{-3}$ год $^{-1}$ (среднее $3,9 \cdot 10^{-3}$ год $^{-1}$). Расчет констант скорости по уменьшению содержания кислорода в иловой воде для тех же станций дает значения $k_C = (0,33 \div 10,2) \cdot 10^{-3}$ год $^{-1}$ при среднем значении $4,2 \cdot 10^{-3}$ год $^{-1}$.

Сравнение результатов двух исследований по изучению скорости аэробного окисления ОВ пелагических осадков Тихого океана показывает, что константы скорости распада различаются примерно в 1000 раз. Причиной

такого расхождения не могут быть природные колебания "качества" ОВ осадков. Видимо, причину следует искать в разных методах расчета констант. В работе [136] П. Мюллером и А. Мангини прямыми определениями скорости осадконакопления иониевым и протактиниевым методами показано, что биотурбулентным перемешиванием верхнего слоя исследуемых осадков можно обоснованно пренебречь. В работе В. Грундманиса [129] использована диффузионная модель диагенеза Р. Бернера. При расчете экспоненциального показателя степени пренебрегали скоростью осадконакопления и произвольно выбирали величину коэффициента биотурбулентного перемешивания верхнего слоя отложений.

Следует также отметить, что величины констант аэробного окисления ОВ [136] при сопоставимых абсолютных скоростях осадконакопления примерно на 3 порядка выше значений констант анаэробного окисления, приводимых Д. Тотом и А. Лерманом [96] (см. табл. 2.4). Этот факт авторы объясняют большей эффективностью аэробных микроорганизмов в окисленных осадках при минерализации ОВ по сравнению с сульфатредуцирующими.

В любой природной среде ОВ неоднородно по составу, наряду с лабильными (реакционноспособными) компонентами в нем всегда присутствуют "стабильные", значительно более устойчивые в отношении минерализации. Эти представления, впервые развитые Б.А. Скопинцевым [113, 154, 162, 163] в применении к ОВ морской воды, справедливы и для морских осадков. Известно, что наряду с детритным ОВ, представляющим собой фрагменты зоо-, иногда и фитопланктона, а также бентосных организмов и бактерий, остатков наземной растительности, в осадках присутствует рассеянное ОВ в виде сорбированного на минеральной составляющей стойкое ОВ морской воды (водного гумуса) [109, 164, 165].

Склонность ОВ к минерализации связана с его возрастом (или временем жизни). Среднее время жизни живого вещества в воде океана ~ 1 год, взвешенного ОВ морской воды — 10—25 лет [109]. Оценки возраста и времени жизни растворенного ОВ в океане значительно расходятся у разных авторов (500—3500 лет для глубин 200—300 м). Среднее время пребывания растворенного ОВ в воде океана, по Е.А. Романкевичу [109], 1500—2000 лет. Имеющиеся оценки возраста ОВ для взвесей речного стока дают значения 1 500—6 500 лет [166, 167].

Полигенность состава и происхождения ОВ, попадающего в осадки океана, естественно, означает, что скорости минерализации отдельных компонентов ОВ будут значительно различаться. Как показано Т.А. Айзатуллиним [103], получаемая в ходе лабораторных экспериментов или при обчете природных процессов в воде (или осадках) формальная константа скорости распада ОВ не характеризует различие ОВ ни как средняя величина для ОВ в целом, ни как относящаяся к его лабильной фракции. Именно поэтому в последние годы развиваются логически оправданные представления, что и лабильная составляющая ОВ морских осадков кинетически неоднородна, а отдельные группы лабильного ОВ характеризуются разными скоростями минерализации [69, 161].

Для случая многокомпонентного лабильного ОВ и в предположении первого порядка реакций минерализации для каждой из его компонент справедливы равенства

$$c_B = \sum_0^n c_i, \quad dc_i/dt = -k_i c_i, \quad dc_B/dt = -\sum_0^n k_i c_i,$$

где c_B — валовая концентрация лабильного ОВ; $c_i, i = 1, 2, \dots, n$ — концентра-

ция отдельной компоненты лабильного ОВ с одинаковым значением k_i ; k_i — константа скорости каждой из компонент лабильного ОВ.

Для анаэробного распада многокомпонентного ОВ в восстановленных осадках Р. Бернер [161] предложил следующую модель (рис. 2.4). При условии стационарного состояния для каждой отдельной группы лабильного ОВ (пренебрегая биотурбулентным перемешиванием) справедливо

$$-\omega \partial c_i / \partial x - k_i c_i = 0,$$

где x — горизонт осадков, см; $\omega = dx/dt$ — скорость осадконакопления, см/год. При граничных условиях $x=0$, $c_i = c_{i,0}$ и $x \rightarrow \infty$, $c_i \rightarrow 0$

$$c_i = c_{i,0} \exp(-k_i x / \omega) \text{ и } c_B = \sum_0^n c_{i,0} \exp(-k_i x / \omega).$$

Для трехкомпонентного (α, β, γ) лабильного ОВ при постоянной скорости осадконакопления для каждого горизонта осадков концентрация лабильного ОВ равна

$$c_B = c_{\alpha,0} \exp(-k_\alpha x / \omega) + c_{\beta,0} \exp(-k_\beta x / \omega) + c_{\gamma,0} \exp(-k_\gamma x / \omega).$$

В примере распада лабильного ОВ, приведенном на рис. 2.4, исходные концентрации (c_0) трех лабильных компонентов одинаковы: $c_{\alpha,0} = c_{\beta,0} = c_{\gamma,0}$, но константы скорости минерализации значительно различаются: $k_\alpha \gg k_\beta \gg k_\gamma$.

Представления о многокомпонентности лабильного ОВ в осадках океана, особенно в приконтинентальной области, где осадки богаты им, позволяют объяснить многие факты, касающиеся не только поведения самого ОВ в диагенезе, но и распределения биогенных элементов в иловых водах, а также многие вопросы биогеохимии серы. В частности, находят объяснение несоответствия между кинетическими характеристиками биогеохимического цикла серы в осадках.

Следует заметить, что для применения модели минерализации многокомпонентного ОВ в осадках недостаточны данные по изменению одного параметра в осадках и иловых водах. В применении к процессам анаэробного (или аэробно-анаэробного) распада ОВ необходимо иметь данные по комплексу параметров, характеризующих процесс минерализации. Такими параметрами могут быть данные по распределению кислорода в верхнем слое осадков, по характеру изменения с глубиной в осадках потенциальной интенсивности бактериальной сульфатредукции, по распределению в осадках общей восстановленной серы, сульфатов и свободного H_2S в иловых водах. Располагая перечисленным комплексом данных, а также зная абсолютную скорость осадконакопления, можно не только получить данные по кинетике распада лабильного ОВ, но и определить соотношение между аэробными и анаэробными процессами в минерализации ОВ.

Если минерализация ОВ осадков описывается реакцией первого порядка, то находит объяснение экспоненциальное уменьшение интенсивности процессов сульфатредукции (и численности бактерий) с углублением в толщу отложений, отмеченное в предыдущей главе.

Существуют, по-видимому, и дополнительные обстоятельства, затормаживающие практически до полного прекращения анаэробный распад ОВ (потенциально еще лабильного) в случае его реализации бактериями-десульфуризаторами. Причиной этого, с одной стороны, является ярко выраженная избирательность сульфатредукторов к ОВ, используемому для энергетического обмена.

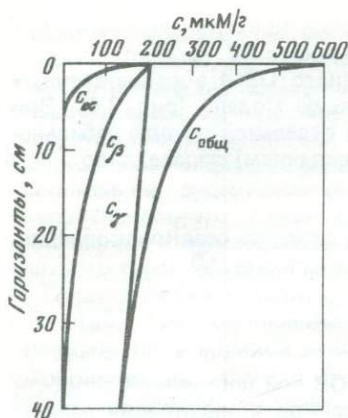


Рис. 2.4. Схема распада гипотетического многокомпонентного лабильного ОВ по вертикали осадков ([161] с исправлениями)

$c_{\text{общ}} = c_{\alpha} + c_{\beta} + c_{\gamma}$; $c_{\alpha} = c_{\beta} = c_{\gamma} = 200$ мкм/г;
 $k_{\alpha} = 0,1$, $k_{\beta} = 0,01$, $k_{\gamma} = 0,001$ год⁻¹. Скорость осадконакопления 0,1 см/год. Биотурбулентное перемешивание отсутствует

Известно, что для восстановления сульфатов бактериям необходим сравнительно узкий круг соединений: низкомолекулярные жирные кислоты и спирты, простейшие сахара и молекулярный водород. С другой стороны, в строго анаэробных условиях образование этих соединений (кроме водорода) не происходит. Их образование связано с жизнедеятельностью микроорганизмов-ферментаторов (бродильщиков), по своей природе первичных анаэробов. Превращение белков, аминокислот, полисахаридов и липидов в кислоты и спирты, так же как спиртов в кислоты, — процессы окислительные. Следовательно, для поддержания в деятельном состоянии ферментативных систем организмов-бродильщиков необходимы окислители (кислород?). Поэтому для образования необходимых для сульфатредукции низкомолекулярных органических соединений наиболее благоприятны условия микроаэрофильного аэробно-анаэробного распада ОВ. В строго анаэробных условиях образование этих соединений резко сокращается и затем прекращается из-за отсутствия окислителей, а сульфатредуцирующие организмы могут использовать для энергетического обмена только водород, образование которого в количественном отношении ничтожно мало по сравнению с ОВ.

Таким образом, возникает парадоксальная ситуация — анаэробные сульфатредуцирующие бактерии не имеют благоприятных условий для жизнедеятельности в строго анаэробных условиях природных сред из-за недостатка или отсутствия органических соединений, годных для энергетического обмена.

В применении к условиям осадков океана это означает, что только верхние горизонты отложений (находящиеся под воздействием кислорода наддонной воды, проникающего туда либо в результате диффузии, либо при биотурбулентном перемешивании осадков), где одновременно осуществляются процессы аэробной и анаэробной минерализации ОВ, благоприятны для жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. Чем выше абсолютные скорости осадконакопления и исходное содержание ОВ, тем меньше мощность слоя осадков активной сульфатредукции, так как раньше аэробно-анаэробные условия сменяются на строго анаэробные.

С этих позиций находит объяснение факт значительно более низкого окислительного расхода ОВ в восстановительном диагенезе по сравнению с окислительным. Как показано выше, в аэробных условиях пелагических осадков океана расход $S_{\text{орг}}$ в диагенезе составляет 50–75% (в среднем около 60%) от исходного [129, 134–136]. При этом исходное содержание

ОВ очень мало ($C_{орг} < 0,5\%$), оно предельно метаморфизовано и имеет низкие константы скорости распада. В осадках приконтинентальной зоны с восстановительным типом диагенеза расход ОВ изменяется от 10 до 50%, составляя в среднем 20–25% от исходного [106, 107, 122, 123, 168]. Эти факты нельзя объяснить с позиций формальной кинетики распада ОВ. Они находят объяснение только, если учесть резкое замедление (до полного прекращения) минерализации ОВ в строго анаэробных условиях. Невозможность деятельности сульфатредуцирующих бактерий в строго анаэробных условиях служит причиной прекращения минерализации ОВ в толще осадков морей и приконтинентальной области океанов — происходит своеобразная консервация ОВ.

Глава 3

СУЛЬФАТНАЯ СЕРА В ОСАДКАХ ОКЕАНА

Сульфат-ион является важным компонентом состава вод современного океана и вторым по значению после хлорида анионом. Содержание сульфатов составляет 7,68% от общего количества солей при средней концентрации 2,712 г SO_4^{2-} на 1 кг воды (0,903 г S/кг) для средней солености 35⁰/₀₀. Масса серы сульфатов в воде Мирового океана составляет $0,904 \times 1,413 \cdot 10^{21}$ г = $1,277 \cdot 10^{21}$ г, или $1,277 \cdot 10^9$ млн. т.

Морская вода не насыщена сульфатами по отношению к $CaSO_4$ [169], и сульфаты являются вполне консервативным компонентом, о чем свидетельствует достаточно постоянное значение хлорного коэффициента (отношение SO_4^{2-}/Cl). В океанах оно изменяется от 0,139 до 0,142 и в среднем равно 0,140 [170]. За редким исключением (Каспийское море, приустьевые участки с очень низкой соленостью и т. п.) постоянство сульфатно-хлорного отношения сохраняется и в воде морей. Объем вод морей с измененным сульфатно-хлорным коэффициентом невелик, если учесть, что на долю сульфатов, содержащихся в воде всех морей, приходится лишь 2,7% от общего количества, растворенного в воде Мирового океана.

Сульфаты морской воды в значительной мере ассоциированы в ионные пары. Свободные ионы SO_4^{2-} в растворе составляют 25–63% от общего содержания сульфатов, остальное количество представлено ионными парами, среди которых преобладают $NaSO_4$, $MgSO_4$, $CaSO_4$, KSO_4 [170]. Различие в оценках свободных ионов сульфатов связано с различием в величинах констант ассоциации, принимаемых разными авторами при расчетах [171–174 и др.].

Происхождение сульфатов, как и других компонентов анионного состава вод океана, связано главным образом с продуктами дегазации мантии [8, 175]. В первичный океан из глубин Земли сера поступала в виде восстановленных соединений H_2S , S^0 , SO_2 . Отсутствие свободного кислорода в атмосфере и океанской воде предполагает восстановительные условия в первичном океане.

Первые достоверно осадочные сульфиды из древнейших осадков Исуа (Западная Гренландия) датируются возрастом 3,76 млрд. лет. Изотопный состав серы в этих сульфидах характеризуется значениями $\delta^{34}S$, близкими к нулю, что отражает, как принято считать, средний изотопный состав мантийной серы [176, 177].

Появление первых осадочных сульфатов в породах докембрия датируется возрастом 3,0–3,5 млрд. лет. Изотопный состав серы этих сульфатов ($\delta^{34}\text{S} = +4 \div +7 \text{‰}$) несколько отличается от изотопного состава серы одновозрастных сульфидов. Образование сульфатов в первичном океане связывают с взаимодействием эманаций (H_2S и S^0) с небольшими количествами фотохимического кислорода в первичной атмосфере и высокотемпературным (300–500°C) окислением SO_2 водой, карбонатами и оксидами металлов, что, кстати сказать, может обеспечить небольшой изотопный эффект фракционирования, наблюдаемый у первичных сульфатов [178]. М. Шидловский [179] считает, что первичные сульфаты в докембрийском океане появились в результате фотосинтетического окисления сероводорода с участием анаэробных зеленых и пурпурных серобактерий. Указанный механизм образования первичных сульфатов не предполагает, как видно, существования в то время атмосферного кислорода.

Существует точка зрения, что фотосинтезирующие серобактерии предшествовали появлению в докембрийском океане сульфатредуцирующих бактерий, подготовив в результате жизнедеятельности достаточное количество сульфата.

Появление фотосинтеза с выделением кислорода в этой схеме датируется возрастом между появлением анаэробных фотосинтезирующих серобактерий и началом бактериальной сульфатредукции. В свою очередь, диссимиляторное восстановление сульфатов (сульфатное дыхание) наряду с восстановлением нитратов (нитратное дыхание) предшествовало кислородному дыханию [179].

Данные по изотопии сульфидной и сульфатной серы (наличие изотопного фракционирования) указывают, что в нижнем и среднем протерозое имело место бактериальное восстановление сульфатов до сероводорода [178]. Надежные свидетельства микробиологического восстановления сульфатов датируются верхним археем (2,8–3,1 млрд. лет) [179]. С этими данными в принципе согласуется обнаружение сульфатов нормального (для современного океана) изотопного состава ($\delta^{34}\text{S} = +20 \text{‰}$) в породах джелтулинской серии Алдана (~3 млрд. лет). В.И. Виноградов [180] связывает этот факт с временем становления кислородной атмосферы Земли, развитием биосферы и формированием солевого состава вод океана, близкого к современному. Эти утверждения не бесспорны, поскольку большинство исследователей полагают, что свободный кислород в атмосфере Земли появился 2,2 млрд. лет тому назад. Сводку данных по развитию кислородной атмосферы можно найти у А.С. Моница [181].

Таким образом, полный биогеохимический осадочный цикл серы возник в условиях докембрийского океана и развивался вместе с эволюцией океана и атмосферы планеты.

В донных отложениях современного океана сера сульфатов находится как в составе растворов иловой воды, пропитывающей осадки, так и в твердой фазе, где связана с глинистой и карбонатной составляющими, а также образует самостоятельные минералы: барит, гипс, ангидрит.

3.1. Сульфаты в иловой воде осадков

Верхний слой донных отложений океана сильно обводнен. При объемном весе илов натуральной влажности 1,3–1,5 г/см³, свойственном обычно верхним слоям осадков, и плотности сухого осадка 2,5 г/см³ это отвечает объемному отношению твердой фазы и воды ($\tau : \kappa$), равному 1 : 5, 1 : 3. По мере захоронения осадков и нарастания мощности вышележащих слоев

происходит их уплотнение, сопровождаемое уменьшением влажности и отдавливанием иловой воды в наддонную воду. Наибольшие градиенты уменьшения влажности осадков наблюдаются обычно в верхних горизонтах (10–20 см), ниже падение влажности значительно замедляется. Даже в нижних горизонтах кернов глубоководного бурения значения предельной минимальной влажности для осадков шельфа составляют 30%, для материкового склона и подножия — 40%, для ложа океана в области эпипелагических глин — 50% [182]. В составе морской воды, захораниваемой вместе с осадками, находятся и сульфаты.

Распределению сульфатов в иловых водах осадков океана посвящено множество публикаций. Закономерности их распределения в современных осадках как макрокомпонентов основного солевого состава иловой воды были выявлены О.В. Шишкиной [149].

Иловые воды окисленных пелагических осадков океана характеризуются сравнительно постоянной общей соленостью с колебаниями в пределах $3^0/00$ в значительной толще отложений. М.Г. Валяшко с соавт. [183] обобщили исследования поровых вод, полученных из кернов глубоководного бурения "Гломар Челенджера" (1968–1977 гг.), и пришли к выводу о постоянстве солевого состава и концентрации солей в воде океана начиная с нижнемелового (и даже верхнеюрского) возраста до настоящего времени.

Данные по содержанию сульфатов в иловых водах верхнего 3–5-метрового слоя пелагических осадков океана показывают при известных колебаниях постоянство концентрации [149]. Так, в красных глинах Тихого и Атлантического океанов содержание серы сульфатов изменяется в пределах 875–970 и 899–978 мг/кг соответственно, что отвечает изменению сульфатно-хлорного коэффициента от 0,133 до 0,145.

В глинистых и радиоляриевых окисленных осадках Индийского океана содержание серы сульфатов в иловых водах колеблется от 880 до 955 мг/кг. Небольшие колебания в содержании сульфатов характерны и для известковых осадков океана. Для Тихого и Атлантического океанов они составляют 858–1039 мг/кг и 875–1010 мг/кг соответственно. Отношение SO_4^{2-}/Cl^- возрастает при этом до 0,158. По данным Н.Н. Жабиной с соавт. [133], в слабовосстановленных глинисто-карбонатных осадках Сомалийской котловины содержание серы сульфатов в иловой воде в среднем составляет 1150 мг/л вместо 900 мг/л, свойственного наддонной воде нормальной солености.

В окисленных пелагических осадках океанов небольшое уменьшение концентрации сульфатов в иловой воде не связано с восстановлением, а обеспечивается либо соответствующим понижением солености, либо другими местными условиями. Увеличение содержания сульфатов с соответствующим повышением отношения SO_4^{2-}/Cl^- в иловых водах связано с выщелачиванием их из твердой фазы глинистых и известковых осадков, где они содержатся в заметных количествах, что будет рассмотрено ниже.

В иловых водах осадков внутриконтинентальных и окраинных морей, так же как в приконтинентальной области океана, где наблюдается повышенное содержание органического вещества и высокие скорости осадконакопления, развивается восстановительный процесс, захватывающий в зависимости от интенсивности и сульфаты. При движении от центральных пелагических частей океанов к континентам полностью окисленные глинистые (красные глины) или карбонатные осадки сменяются мипелагическими и далее гемипелагическими, а затем прибрежными терригенными, вулкано- и биогенно-терригенными осадками. Окислительно-восстановительные процессы ранней стадии диагенеза, связанные с распадом захоранивающегося в осадках органического вещества, заметно прояв-

ляются в миопелагических глинах, усиливаются в гемипелагических и получают максимальное развитие в прибрежных терригенных осадках. Что касается осадков морей, то все они без исключения претерпевают постседиментационные диагенетические изменения в более или менее выраженных восстановительных условиях.

Одним из главных процессов раннего диагенеза восстановительного типа является бактериальное восстановление сульфатов до сероводорода, приводящее к расходу серы сульфатов главным образом иловой воды и накоплению труднорастворимых производных сероводорода в твердой фазе осадков. Расход сульфатов иловой воды при восстановлении приводит к уменьшению их содержания.

Следует сказать, однако, что процессы бактериальной сульфатредукции, с какой бы интенсивностью они ни происходили, не находят однозначного отражения при анализе распределения сульфатов иловой воды по вертикали отложений. Лучше всего это можно видеть из нескольких приведенных ниже примеров.

На рис. 3.1 показано распределение сульфатов в иловых водах мелководных осадков с высокими скоростями осадконакопления и повышенным содержанием ОВ. Распределение сульфатов сопоставлено с распределением продуктов бактериальной сульфатредукции — свободного H_2S и $S_{\text{пирит}}$, последняя является основной формой накопления в осадках восстановленной серы.

Осадки ст. 2092 получены М. Хартманном и Г. Нильсеном [184] в Кильском заливе Балтийского моря. Интенсивный процесс сульфатредукции приводит к уменьшению в 3 раза содержания сульфатов в верхних 30 см осадков, к накоплению большого количества свободного H_2S (~ 80 мг/л) и несоизмеримо большему накоплению пиритной серы (до 1,2–1,4% S в расчете на сухой вес осадка).

Станции 1 и 20С описаны М. Гольдхабером с соавт. [160]. Они выполнены в проливе Лонг-Айленд и характеризуются абсолютными скоростями осадконакопления 3 ± 1 мм/год (или 3 м/1000 лет). На ст. 1 верхние 15 см характеризуются постоянным содержанием SO_4^{2-} в иловой воде, только ниже этого горизонта начинается заметное уменьшение их концентрации. С горизонта 7–8 см в иловых водах появляется свободный H_2S , с увеличением глубины его содержание возрастает. Содержание $S_{\text{пирит}}$ при постоянстве концентрации сульфатов стабилизируется ниже горизонта 3 см (становится равным $\sim 0,6\%$ S на сухой вес, а затем ниже 10 см снова возрастает до $\sim 1,0\%$ на горизонте 15 см).

В осадках ст. 20С содержание серы сульфатов в иловой воде остается постоянным в верхних 10 см, а ниже равномерно уменьшается до $\sim 0,6$ мМ (~ 20 мг/л) на горизонте 120 см. Свободный H_2S появляется в осадках на горизонте 10 см, и концентрация его возрастает до 2,13 мМ ($\sim 72,4$ мг/л) на горизонте 70 см. Уже в верхних 7 см осадков содержание $S_{\text{пирит}}$ составляет 0,46%, на горизонте 10 см возрастает до 0,67% и в нижележащих осадках остается высоким, изменяясь от 0,6 до 1,0%.

Данные для осадков ст. 3 (Лимфиорд, Дания) получены Б. Иоргенсеном [69]. Изученные осадки характеризуются скоростями осадконакопления 2 ± 1 мм/год (2 м/1000 лет) и содержанием $C_{\text{орг}}$ 2–4%. Из рис. 3.1 видно, что равномерное уменьшение содержания сульфатов начинается сразу от поверхности дна и на горизонте ~ 75 см они практически не обнаруживаются в составе иловой воды. Свободный H_2S появляется в осадках на горизонте ~ 5 см, равномерно нарастает до горизонта 65 см, где его содержание достигает ~ 120 мг/л, и затем постепенно уменьшается. Наибольший градиент роста $S_{\text{пирит}}$ наблюдается в верхних 10 см осадка,

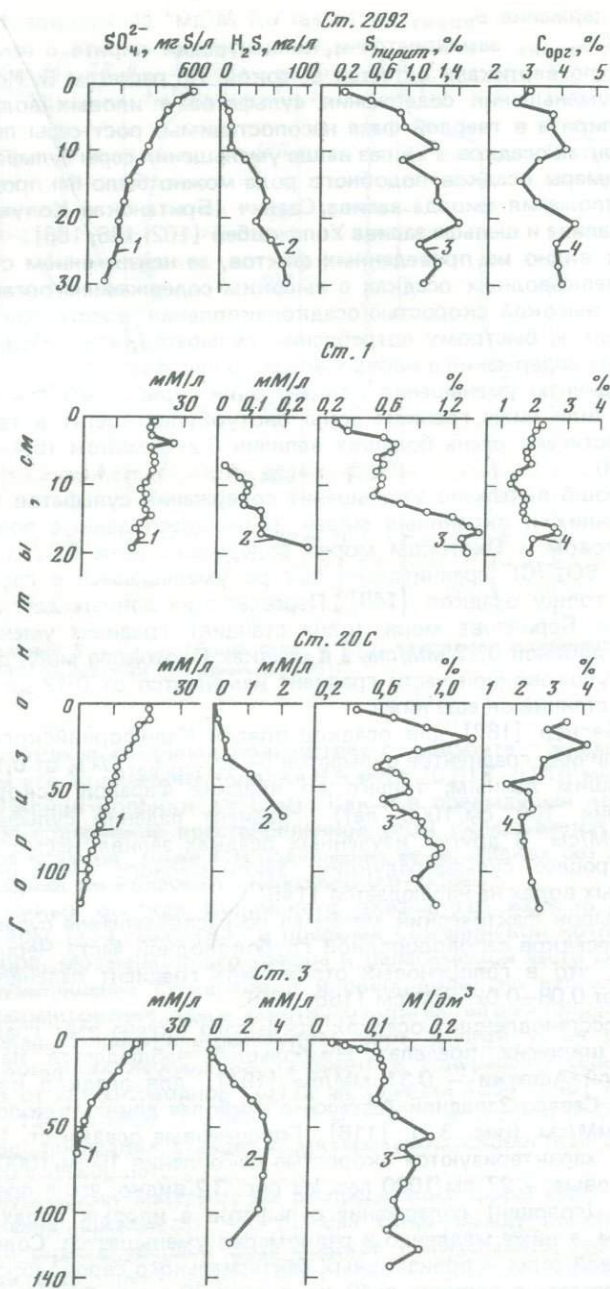


Рис. 3.1. Распределение $S_{\text{сульфат}}$ (1), H_2S (2), $S_{\text{спирит}}$ (3) и $C_{\text{орг}}$ (4) в мелководных сильновосстановленных осадках Ст. 2092, Кильский залив [184]; ст. 1 и 20С, пролив Лонг-Айленд [160]; ст. 3, Лимфиорд [69]

где содержание $S_{\text{пирит}}$ достигает $0,1 \text{ М/дм}^3$ сырого ила. Ниже рост содержания $S_{\text{пирит}}$ замедляется и концентрация пирита с заметными колебаниями по вертикали остается высокой. По расчетам Б. Иоргенсена, градиенты уменьшения содержания сульфатов в иловых водах и нарастания серы пирита в твердой фазе неспоставимы: рост серы пирита в верхних горизонтах осадков в 25 раз выше уменьшения серы сульфатов.

Примеры осадков подобного рода можно было бы продолжить, упомянув отложения фиорда залива Саанич (Британская Колумбия), Чезапикского залива и шельфа залива Уолфишбей [102, 185, 186].

Как видно из приведенных фактов, за исключением ст. 1, в прибрежных мелководных осадках с высоким содержанием органического вещества и высокой скоростью осадконакопления восстановительный процесс приводит к быстрому потреблению сульфатов, что вызывает быстрое падение их содержания в иловых водах по вертикали.

Градиенты уменьшения концентрации сульфатов с глубиной от поверхности (или ниже границы зоны биотурбулентности) в такого рода осадках достигают очень больших величин $0,2\text{--}2 \text{ мМ/см}$ ($6,4\text{--}64 \text{ мг } S_{\text{сульфат}}$ на 1 см).

Хорошо выражено уменьшение содержания сульфатов в иловых водах внутренних и окраинных морей. Имеющиеся данные показывают, что в Беринговом и Охотском морях содержание иона SO_4^{2-} и величина отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ сравнительно быстро уменьшаются с глубиной погружения в толщу осадков [149]. Пересчет этих данных дает для шельфовых осадков Берингова моря (одна станция) градиент уменьшения сульфатов с глубиной $0,12 \text{ мМ/см}$, а в осадках Охотского моря для разных станций глубоководной части градиент изменяется от $0,12$ до $0,06 \text{ мМ/см}$, но в ряде станций он еще ниже.

Р. Бернер [187] для осадков впадин Калифорнийского залива приводит величину градиентов сульфатов $(-dc_{\text{сульфат}}/dx)_0$ от $0,19$ до $0,3 \text{ мМ/см}$. По нашим данным, только во впадине Фаралон (скорость осадконакопления 100 см/1000 лет) градиент падения сульфатов составляет $0,08 \text{ мМ/см}$. В других изученных осадках залива, несмотря на интенсивный процесс сульфатредукции, закономерного уменьшения сульфатов в иловых водах не наблюдается [145].

Большой фактический материал по распределению сульфатов в иловых водах осадков сероводородной глубоководной части Черного моря показывает, что в голоценовых отложениях градиент падения сульфатов составляет $0,08\text{--}0,025 \text{ мМ/см}$ [188–190].

В восстановленных осадках открытого океана этот градиент изменяется в широких пределах. Наибольший наблюдается на шельфе Юго-Западной Африки — $0,31 \text{ мМ/см}$ [191]; для осадков континентального склона Северо-Западной Африки в наиболее длинных колонках — $0,022$ и $0,026 \text{ мМ/см}$ (рис. 3.2) [116]. Голоценовые осадки ст. 12347 (колонка $\sim 6 \text{ м}$) характеризуются скоростью накопления 10 см/1000 лет , вюрмские ледниковые — 27 см/1000 лет . Из рис. 3.2 видно, что в пределах верхнего метра (голоцен) содержание сульфатов в иловых водах остается неизменным, а ниже медленно и равномерно уменьшается. Содержание восстановленной серы — производных бактериального сероводорода — равномерно нарастает в верхних $\sim 40 \text{ см}$, а ниже 70 см стабилизируется на уровне $0,5\%$ в расчете на сухой осадок. Осадки ст. 12327/79 в голоцене имеют скорость накопления 6 см/1000 лет , в доголоценовое время — 20 см/1000 лет . Закономерное уменьшение содержания сульфатов в этой колонке наблюдается только ниже 300 см , хотя свободный сероводород

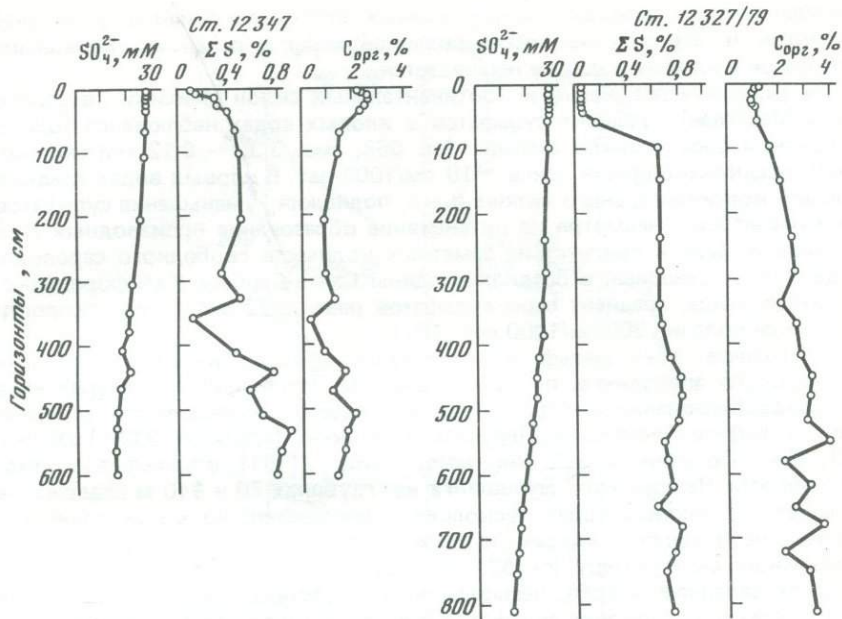


Рис. 3.2. Распределение $S_{\text{сульфат}}$, общей серы и $C_{\text{орг}}$ в осадках континентального склона Северо-Западной Африки (по данным [116])

появляется в осадках в следовых количествах с горизонта ~ 30 см. Ниже горизонта ~ 4 м его количество порядка $0,5$ мг/л ($0,013$ – $0,016$ мм) прослеживается до конца колонки (~ 8 м). Как и в предыдущей колонке, здесь стабильное содержание восстановленной серы складывается выше, в верхнем метре осадков. Ниже 1 м содержание ее в осадках без определенных закономерностей колеблется на уровне $0,6$ – $0,8\%$.

В восстановленных осадках Индийского океана, где изучено распределение форм серы [133, 192, 193] в пределах Сомалийской котловины, Аравийского моря, Мозамбикского района и пелагической части Бенгальского залива, уменьшение сульфатов в иловых водах не наблюдалось, несмотря на формирование здесь заметного количества восстановленных производных серы. Только в Аравийском море, вблизи устья р. Инд, в нескольких колонках наблюдался градиент в содержании серы сульфатов, который от глубоководной (3172 м) станции 4854 [149] к более прибрежным ст. 1961 и 1960 (глубина 520 м) [192] возрастал от $0,026$ до $0,17$ мм/см. Две последних станции характеризуются скоростями осадконакопления ~ 10 см/1000 лет.

Большой фактический материал по распределению форм серы в осадках Тихого океана показывает, что прямая связь между накоплением восстановленной серы в твердой фазе осадков и изменением серы сульфатов в иловой воде практически отсутствует. В осадках северо-западной части океана вблизи Японии на материковом склоне градиент сульфатов в иловых водах изменяется от $0,016$ до $0,06$ мм/см (см. рис. 3.3, ст. 6162) [143]. В осадках Японского желоба градиент сульфатов несколько выше — $0,09$ мм/см (для сравнения, в осадках Курило-Камчатского желоба этот градиент равен $0,05$ мм/см [149]). По нашим данным, в ге-

мипелагических осадках, расположенных восточнее Японского желоба, несмотря на накопление восстановленной серы в осадках, уменьшение сульфатов в иловых водах не наблюдается.

На разрезе через шельф и континентальный склон Мексики (в районе мыса Масатлан) градиент сульфатов в иловых водах наблюдался только в верхнем слое осадков шельфа (ст. 668, рис. 3.3) — 0,12 мМ/см, скорость осадконакопления здесь ~ 10 см/1000 лет. В иловых водах осадков станций континентального склона и его подножия уменьшение сульфатов не отмечалось, несмотря на интенсивное образование производных H_2S в твердой фазе и присутствие заметных количеств свободного сероводорода [145]. Севернее, в осадках впадины Санта-Барбара Калифорнийского бордерленда, градиент серы сульфатов равен 0,22 мМ/см при скорости осадконакопления 300 см/1000 лет [187].

На разрезе через шельф, континентальный склон и желоб в области Перуанского апвеллинга, по нашим данным, интенсивное бактериальное сульфидообразование в осадках сопровождается уменьшением содержания сульфатов только в Перуанском желобе (градиент 0,034 мМ/см) [81, 194]. По данным О.В. Шишкиной с соавт. [191], в шельфовых осадках области Перуанского апвеллинга на глубинах 70 и 140 м содержание сульфатов в иловых водах несколько уменьшается, но малочисленность данных не позволяет корректно определить градиент. В осадках континентального склона Перу (ст. 62, рис. 3.3), так же как в гемипелагических осадках западнее желоба, несмотря на присутствие производных H_2S в твердой фазе, содержание сульфатов в иловых водах остается практически постоянным.

Приведенный материал показывает, что характер распределения сульфатов в иловых водах восстановленных осадков может быть резко различным. В одном случае содержание растворимых сульфатов заметно уменьшается, начиная с границы раздела наддонная вода—осадок, в другом — в пределах исследованной мощности (2—5 м отложений) не наблюдается значимых изменений вообще. При этом осадки могут располагаться на сравнимых глубинах, иметь близкие содержания OB и восстановленных форм серы в твердой фазе. Или, наоборот, осадки с высоким содержанием OB , в которых восстановительный процесс должен быть более интенсивным, не имеют градиента сульфатов в иловой воде, а с пониженным — характеризуются закономерным уменьшением сульфатов. Последний случай проявляется при сравнении распределения серы сульфатов в осадках ст. 6162 (рис. 3.3) и ст. 664 и 62.

Колонка осадков ст. 6162 получена на склоне Японских островов (глубина 4100 м). Содержание $C_{орг}$ по колонке изменяется от 1 до 2%. Содержание производных H_2S (ΣS_{H_2S}) ниже горизонта стабилизации (около 1 м) составляет 0,6—0,7% S. Ниже этого горизонта появляется свободный H_2S , и концентрация его равномерно нарастает до ~81 мг/л к горизонту 6 м, а сера сульфатов равномерно уменьшается с максимума 930 мг/л до 40 мг/л (1,2 мМ) в нижнем горизонте колонки.

Осадки ст. 664 получены с западного склона Калифорнийского залива (1170 м), а ст. 62 — с континентального склона Перу (600 м). Они характеризуются более высоким содержанием $C_{орг}$ — 3—6 и 4—10% соответственно, а также ΣS_{H_2S} — 1,0 и 0,82% S. Как видно из рис. 3.3, в этих колонках уменьшение содержания сульфатов в иловых водах не наблюдается. Между собой они отличаются разным содержанием свободного H_2S в толще осадков: увеличение до ~30 мг/л в одной (ст. 664) и следовые концентрации (< 0,1 мг/л) в другой (ст. 62). Кроме того, при высоких кон-

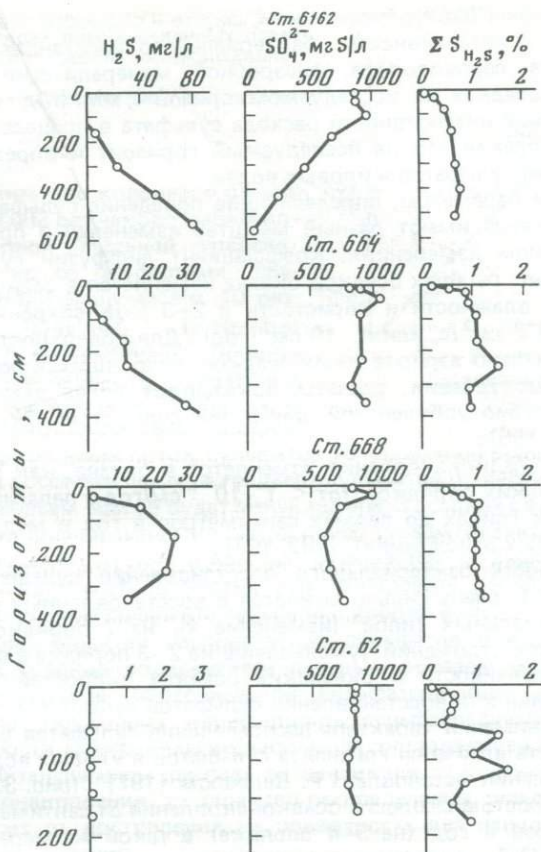


Рис. 3.3. Распределение H_2S , $S_{\text{сульфат}}$ и ΣS_{H_2S} в осадках шельфа и континентального склона Тихого океана

Ст. 6162, склон Японских о-вов [143]; ст. 664, Калифорнийский залив [145]; ст. 668, континентальный шельф Мексики [145]; ст. 62, континентальный склон Перу [194]

центрациях H_2S в осадках ст. 664 образуется диагенетический максимум SO_4^{2-} (как и в осадках ст. 6162 и 668), а в колонке ст. 62 такого максимума нет.

Характер распределения сульфатов в иловой воде восстановленных осадков определяется тремя параметрами: интенсивностью процессов бактериального восстановления сульфатов и образования сероводорода, скоростью диффузионного поступления сульфатов в зону сульфатредукции из наддонной воды и абсолютной скоростью осадконакопления, корректирующей диффузионный поток.

Для условий стационарного равновесия системы можно записать [100]

$$D_S (\partial^2 c_{\text{сульфат}} / \partial x^2) - \omega (\partial c_{\text{сульфат}} / \partial x) = J_x,$$

где D_S — коэффициент диффузии сульфатов в осадках, $см^2/год$; $c_{\text{сульфат}}$ — концентрация сульфатов в иловой воде, $мм/см^3$; x — расположение исследуемого горизонта в колонке осадков, считая от поверхности дна или

от границы зоны биотурбулентности, см; ω — скорость осадконакопления, см/год; J_x — интенсивность бактериального восстановления сульфатов (образования сероводорода, анаэробной минерализации органического вещества) в осадках на исследуемом горизонте, мМ/(год · см³).

Соотношение интенсивности расхода сульфата в процессе сульфатредукции и поступления его на исследуемый горизонт и определяет характер распределения сульфатов в иловых водах.

Указанные параметры, определяющие поведение сульфата, для осадков Мирового океана имеют разный масштаб изменений в пространственном и вертикальном измерениях. Коэффициент диффузии сульфата D_S для верхнего слоя рыхлых осадков океана изменяется в зависимости от granulometрии, влажности и пористости в 2–3 раза, сохраняя порядок значения ($n \cdot 10^{-6}$ см²/с, или $n \cdot 10$ см²/год). Для поверхностных слоев (10–20 см) нормально аэрированных осадков, находящихся под воздействием процессов биотурбации, расчеты показывают более высокие значения коэффициента биотурбулентной диффузии сульфатов: $D_{Bt} = (2 \div 10) D_S$ [69, 97, 160, 195, 196].

Скорость осадконакопления изменяется в океане, как известно, в пределах нескольких порядков (от $< 1 \cdot 10^{-4}$ см/год в пелагических окисленных красных глинах до первых сантиметров в год в мелководных лагунах и дельтовых отложениях). [182, 197].

Интенсивность бактериального восстановления сульфатов, как показано в главе 1, очень сильно меняется в восстановленных осадках разных литолого-фациальных типов (изменение k_S на 7 порядков на рис. 1.5) и по вертикали отложений (уменьшение на 2–3 порядка в верхнем метре). Большие изменчивости в океанских осадках скоростей осадконакопления и интенсивности восстановления сульфатов делают эти факторы основными для понимания характера распределения сульфатов в иловых водах.

Зависимость величины градиента сульфатов в иловых водах от скорости осадконакопления установлена Р. Бернером [187] (рис. 3.4). Из рисунка видно, что с ростом скорости осадконакопления от сантиметров в 1000 лет до сантиметров в год (на 3–4 порядка) в такой же мере увеличивается градиент $(\partial c / \partial x)_0$ сульфатов в иловых водах. Осадки дельты р. Миссисипи, хотя и подчиняются как будто бы общей закономерности

$$\omega = -B (\partial c / \partial x)_0,$$

однако имеют другой коэффициент B . По мнению Р. Бернера, это объясняется большей долей терригенного более инертного ОВ в дельтовых осадках по сравнению с другими районами.

Интенсивность процесса сульфатредукции в осадках, вернее, характер ее изменения с глубиной отложений от поверхности дна, также зависит от скорости осадконакопления. Принимая сульфатредукцию в качестве анаэробного распада основного процесса ОВ, мы должны рассматривать интенсивность образования сероводорода и ее изменение в осадках с позиций кинетики распада лабильного ОВ. В анаэробных условиях и численность сульфатредуцирующих бактерий на определенном горизонте осадков, и интенсивность образования сероводорода определяются количеством лабильного ОВ и скоростью его распада. Как известно, аэробная и анаэробная минерализация ОВ описываются кинетикой реакций первого порядка. Поэтому содержание лабильного ОВ и интенсивность распада экспоненциально уменьшаются во времени. Для определенного слоя осадков колонки время его существования можно представить как частное от деления глубины залегания (x , см) на скорость осадконакопления (ω , см/год) или $t = x / \omega$, год.

Рис. 3.4. Зависимость величины градиента сульфатов в иловых водах восстановленных осадков от абсолютной скорости осадконакопления [187]

1 — осадки дельты Миссисипии; 2 — другие осадки

Если представить две колонки с одинаковым содержанием одинаково лабильного ОВ и одинаковой начальной интенсивностью распада, но со скоростями осадконакопления, различающимися в 10 раз, то в колонке большей скоростью осадконакопления интенсивный процесс распада будет наблюдаться на глубине в 10 раз большей, чем в другой колонке. В осадках с более низкой скоростью осадконакопления диффузионный поток сульфатов из наддонной воды компенсирует их расход на восстановление, и градиент сульфатов по вертикали не будет наблюдаться совсем или он будет менее значим. В осадках с высокой скоростью осадконакопления интенсивный процесс сульфатредукции продолжается на значительную глубину и как бы "отрывается" от диффузионного потока, который не может полностью компенсировать расход сульфата, что и вызывает появление градиента сульфата в иловой воде.

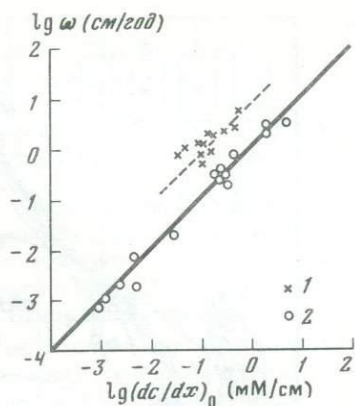
Таким образом, характер распределения сульфатов в иловых водах восстановленных осадков определяется главным образом соотношением интенсивности процессов бактериальной сульфатредукции и скорости осадконакопления. Поскольку интенсивность сульфатредукции является отражением скорости минерализации лабильной составляющей ОВ, а характер изменения интенсивности распада по вертикали отложений связан со скоростью осадконакопления, то характер распределения сульфатов в иловых водах зависит от поступления на поверхность дна лабильного ОВ и скорости осадконакопления.

В прибрежных мелководных осадках с высоким содержанием общего ОВ (высокой долей лабильной составляющей) и большой скоростью осадконакопления мы постоянно наблюдаем хорошо выраженные градиенты сульфатов в иловой воде (рис. 3.1). Это характерно для осадков практически всех внутренних и большей части окраинных морей и, естественно, для лагун, эстуариев, дельт и т. п.

В осадках шельфов и континентальных склонов поведение сульфатов в иловых водах определяется соотношением содержания ОВ и скорости осадконакопления. Если указанные условия соблюдаются, то всегда прослеживается уменьшение сульфатов в иловых водах по вертикали (ст. 6162 и 668, рис. 3.3). Однако возможны случаи, когда градиент сульфатов отсутствует, это бывает при низких скоростях осадконакопления и высоких концентрациях ОВ (ст. 62, рис. 3.3), низких скоростях осадконакопления и низких содержаниях ОВ.

Наконец, возможны случаи, когда скорость осадконакопления в пределах изученных колоннок не остается постоянной. При этом (рис. 3.2) градиент сульфатов проявляется иногда на значительных глубинах от поверхности дна как отражение проходивших ранее процессов.

В гемипелагических глубоководных осадках океана, где снижается и содержание ОВ (и доля лабильной части в его составе), и скорость осад-



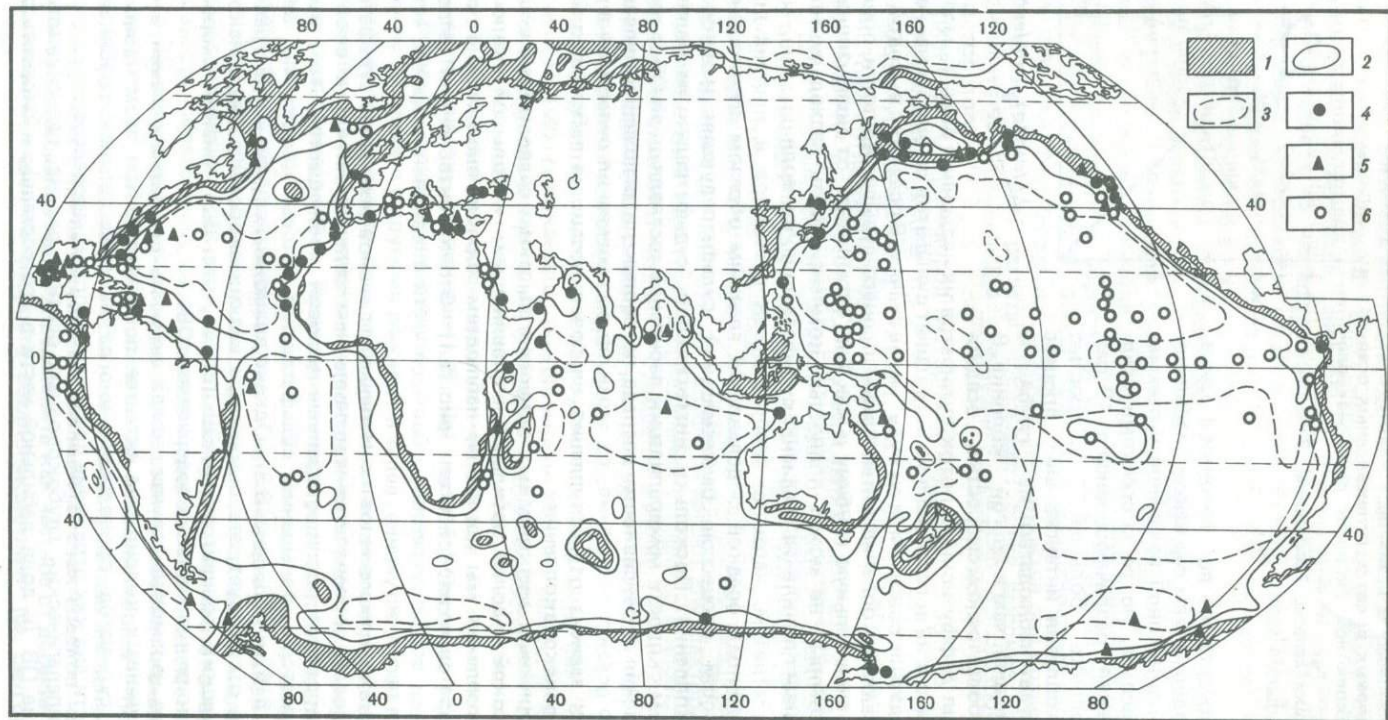


Рис. 3.5. Связь содержаний SO_4^{2-} в поровых водах осадков океана с распределением биомассы бентоса [183]
 Биомасса бентоса, г/м^2 : 1 – 10–50; 2 – 1,0–10; 3 – < 1,0. Среднее содержание SO_4^{2-} в поровых водах скважин, г/кг : 4 – < 1; 5 – 1–2; 6 – > 2

конакопления, градиент сульфатов в иловых водах отсутствует, несмотря на наличие восстановленных форм серы в твердой фазе осадков.

Р. Бернер [187] не дает граничных условий для зависимости $\omega - (\partial c_{\text{сульфат}}/\partial x)_0$, наблюдаемой на рис. 3.4. Можно представить, что такая взаимосвязь соблюдается при любых абсолютных значениях этих величин. Однако очевидно, что это не отвечает действительности, как показано нами выше.

Точки в нижней части диаграммы при скоростях осадкообразования порядка 1–2 см/1000 лет ($\lg \omega \sim -3$) получены по данным для кернов глубоководного бурения. Величина градиентов сульфатов, отвечающая этим значениям ω составляет, по данным Р. Бернера [187], $(1-2) \cdot 10^{-3}$ мМ/см, т. е. 3,2–6,4 мг/л $S_{\text{сульфат}}$ на 1 м осадков. Выше было показано, что даже в окисленных осадках пелагиали, полностью лишенных следов восстановительных процессов, отклонения от нормального содержания серы сульфатов в иловой воде могут достигать значительно больших величин. При возрасте слоя осадков на 1 м под поверхностью дна 50–100 тыс. лет вряд ли можно ожидать в пределах этого слоя неизменных условий осадконакопления (прежде всего величины ω), а величина градиента сульфатов рассчитывалась для слоя осадков 100 м, имеющего возраст 5–10 млн. лет [96]. При этом нужно иметь в виду, что на 100 м длины керна имелось от 2–3 до 10–12 определений S сульфата. Ясно, что по таким данным рассчитывать градиент весьма рискованно, как и давать среднюю величину k_S для таких осадков.

Скорее всего следует полагать, что в пределах изученных кернов изменения скорости осадконакопления и интенсивности сульфатредукции могли быть весьма значительными. Менялась и величина градиента сульфатов, но происходило это в верхнем, наиболее активном слое (верхние 2–3 м). В глубине отложений после прекращения или резкого замедления процессов распада ОВ и последующего захоронения градиенты сульфатов в иловых водах сглаживались за счет диффузии.

Так же как и для верхнего слоя отложений океана, когда при наличии достаточно активных процессов сульфатредукции (соединения восстановленной серы в осадках) не наблюдается градиента сульфатов в иловых водах при пониженных скоростях осадконакопления, в осадках, вскрываемых кернами бурения, нужно ожидать предельную минимальную скорость осадконакопления, ниже которой градиента сульфатов в поровой воде не будет. Ф. Мангейм и Ф. Сайлс, много сделавшие для изучения иловых вод кернов бурения, считают, что при скорости осадконакопления менее 5 см/1000 лет изменений в составе поровых вод не наблюдается [198, 199]. Очевидно, что это значение не может быть постоянным. Оно меняется, и примером тому могут быть колонки осадков (см. рис. 3.2), где верхние слои (голоцен) имеют скорости осадконакопления 6 и 10 см/1000 лет и в их пределах не наблюдается уменьшения сульфатов в иловых водах. Другим примером является ст. 664 (см. рис. 3.3), где при скорости осадконакопления около 6 см/1000 лет уменьшение сульфатов также отсутствует.

Именно скорость осадконакопления является одним из основных факторов тесной приуроченности иловых вод с пониженным содержанием SO_4^{2-} к приконтинентальной зоне осадкообразования в океане, как это показано М.Г. Валяшко с соавт. [183] (рис. 3.5). Другим решающим фактором служит повышенное содержание лабильного ОВ в осадках этой зоны.

3.2. Характер распределения сульфатов в иловой воде и другие формы серы

На рис. 3.1—3.3 распределение серы сульфатов в иловых водах сопоставлено с распределением свободного H_2S и суммы восстановленной серы — производных H_2S (ΣS_{H_2S}) в осадках. Как будет показано ниже (см. главу 7), восстановленная сера представлена в осадках серой кислоторастворимых сульфидов железа — сульфидной, элементной, пиритной и органической серой. В подавляющем большинстве случаев основу восстановленной серы составляет сера пирита (~90%), второй по значению стабильной формой является сера органических соединений. Что касается сульфидной и элементной форм, то они (за исключением известных условий) присутствуют в осадках в сугубо подчиненных количествах. В части имеющихся публикаций все восстановленные формы серы не были изучены, а определялась только сера пирита (иногда и сульфидная сера). Данные по содержанию $S_{\text{пирит}}$ в большинстве случаев можно без большой погрешности использовать вместо ΣS_{H_2S} .

Как можно видеть из рисунков, содержание восстановленных форм серы в верхней части всех изученных станций быстро и практически линейно возрастает, достигая какого-то стабильного значения, и затем либо остается сравнительно постоянным, либо изменяется, оставаясь неизменно высоким. В большинстве приведенных станций, поскольку все они представлены сильновосстановленными осадками, восстановленная сера присутствует уже в поверхностном горизонте (0—1, 0—2 см).

Если рассматривать только те станции, в осадках которых наблюдается хорошо выраженное уменьшение сульфатов в иловой воде, можно видеть, что содержание восстановленной серы для каждой колонки складывается в самых верхних горизонтах при неизменном исходном содержании сульфатов в иловой воде. Уменьшение содержания сульфатов в иловой воде (если оно вообще наблюдается) начинается только ниже горизонта стабилизации содержания восстановленной серы в твердой фазе осадков. В свою очередь, содержание восстановленной серы по вертикали осадков никаким образом не коррелирует с содержанием сульфатов иловых вод.

Для сильновосстановленных осадков, кроме того, различны изменения концентраций указанных форм серы. Как известно, содержание производных сероводорода в твердой фазе осадков может многократно (в 10 и более раз) превышать полный ресурс серы сульфатов в иловой воде [106, 122, 123]. Различаются и величины градиентов уменьшения сульфатов и нарастания восстановленной серы. Так, Б. Иоргенсеном [69] показано, что градиент нарастания серы пирита в верхних 10 см осадков в 25 раз выше градиента уменьшения сульфатов (см. рис. 3.1, ст. 3).

Стабилизация содержания восстановленной серы в колонке осадков служит показателем завершения в основных чертах формирования нового состава диагенетического аутигенного комплекса форм реакционноспособного железа. В свою очередь процесс диагенетической метаморфизации состава иловых вод начинается только с уменьшением содержания сульфатов в иловых водах. Сказанное означает, что главные процессы перестройки аутигенного комплекса минералов твердой фазы осадков и метаморфизации иловых вод разделены во времени и могут рассматриваться как взаимосвязанные, но отдельные этапы диагенеза восстановленных осадков. Это не относится к формированию диагенетических хемогенных карбонатов кальция (и магния?), которое происходит в результате метаморфизации иловых вод.

Распределение свободного H_2S в осадках подробно описывается в следующей главе. Здесь мы лишь коротко коснемся вопроса сопоставления характера изменений сульфатов иловой воды и распределения свободного H_2S .

В осадках с высоким содержанием OB и нормальным кислородным режимом наддонных вод сульфатредуцирующий процесс начинается уже в поверхностных горизонтах, что отмечается присутствием восстановленных форм серы в твердой фазе. Свободный сероводород в поверхностном слое таких осадков обычно отсутствует. Как показано на рис. 3.1–3.3, измеряемые концентрации H_2S появляются на разных горизонтах отложений: 1–2 см на ст. 2092 (рис. 3.1), ~60 см на ст. 62 и ~120 см на ст. 6162 (рис. 3.3). Из рисунков видно, что по вертикали одних колонок нарастание концентрации свободного H_2S сопровождается уменьшением содержания сульфатов, в других — увеличение содержания H_2S не приводит к уменьшению SO_4^{2-} (ст. 1, 664). Другими словами, уменьшение сульфатов в иловых водах всегда сопровождается появлением свободного H_2S , но свободный H_2S не обязательно вызывает уменьшение сульфатов.

Следует заметить, что величины градиентов увеличения концентрации свободного H_2S несопоставимо меньше, нежели градиенты уменьшения сульфатов (примерно на порядок, как показано Б. Иоргенсеном для ст. 3, рис. 3.1).

Появление в толще отложений свободного H_2S указывает на насыщение осадков сероводородом, на прекращение или значительное замедление образования сульфидов железа. Из рисунков видно, что горизонты стабилизации содержания ΣS_{H_2S} и появления свободного H_2S практически совпадают.

С появлением в осадках свободного H_2S прямо связана природа вторичных максимумов сульфатов в иловых водах осадков океанов и морей. Диагенетический максимум сульфатов в иловых водах обнаруживается на (или непосредственно над) горизонте появления свободного H_2S в осадках. Исключением являются ст. 2092 и 3 (см. рис. 3.1), где этот максимум сульфатов выходит на поверхность осадков, и ст. 62 (см. рис. 3.3), где в осадках наблюдаются лишь следовые (< 0,1 мг/л) концентрации H_2S . Аналогично промежуточный максимум SO_4^{2-} отсутствует в иловых водах ст. 12327/79 (см. рис. 3.2); здесь также с горизонта ~20÷30 см до 400 см содержание H_2S не поднимается выше 0,1 мг/л.

Появление подповерхностного динамического максимума сульфатов отмечалось, помимо указанных случаев, во многих работах [90, 144, 147, 160, 200–203]. И. Каплан с сотр. [200] объяснили повышение содержания сульфатов в иловых водах подповерхностных осадков окислением сульфидов в зоне контакта с окисленными осадками и наддонной водой. Р. Бернер [201], исследуя осадки Калифорнийского залива, не обратил внимания на этот факт, так же как и многие другие исследователи. Сопоставляя распределение сульфатов в иловых водах с распределением свободного H_2S и продуктов его превращения, накапливающихся в твердой фазе осадков, мы связали появление промежуточного динамического максимума сульфатов с окислением свободного H_2S и, возможно, кислоторастворимых сульфидов и элементарной серы при участии тионовых микроорганизмов [144, 203]. Последующее изучение этого явления позволило отметить два существенных обстоятельства: во-первых, наблюдаемые концентрации и характер распределения восстановленных форм серы выше и ниже горизонта максимума сульфатов не дают основания заключить, что они окисляются в осадках (это в первую очередь относится к сульфидной и элементарной сере); во-вторых, оказалось, что динамический макси-

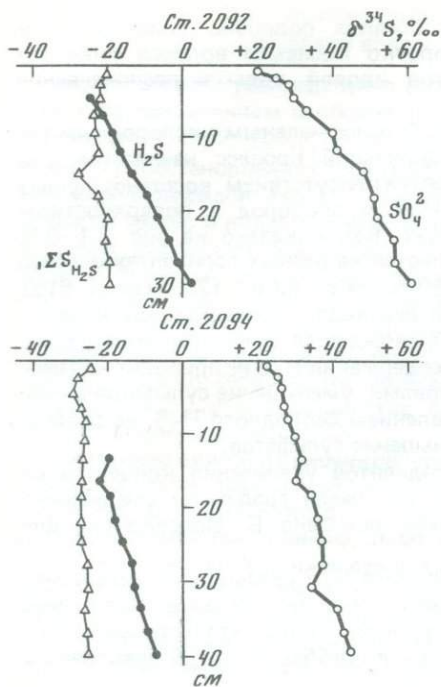


Рис. 3.6. Изменение изотопного состава серы сульфатов иловой воды, свободного H_2S и ΣH_2S по вертикали осадков Кильского залива [184]

мум сульфатов наблюдается только в колонках осадков, где имеется значительный градиент свободного H_2S по вертикали нижележащих осадков.

Сказанное позволяет утверждать, что природа динамического максимума в толще восстановленных осадков объясняется окислением только свободного сероводорода, поступающего сюда в результате диффузионного перераспределения снизу из подстилающих осадков. Процесс окисления сероводорода в этих условиях имеет, по-видимому, микробный характер и связан с жизнедеятельностью тионовых или серных бактерий (см. рис. 1.4). Это подтверждается также данными об окислении аммония до нитратов на тех же горизонтах бактериями-нитрифика-

торами [146]. Процессы окисления сероводорода и аммиака, протекающие в толще отложений одновременно с бактериальной сульфатредукцией, указывают на микроаэрофильные условия в верхней части восстановленных отложений, т.е. на проникновение до горизонта динамического максимума сульфатов в иловой воде хотя бы микроколичеств кислорода из наддонной воды.

Такого рода представления о природе процессов окисления согласуются с представлениями о верхнем слое отложений как слое активного биотурбулентного перемешивания.

Появление в осадках свободного H_2S и начало уменьшения содержания сульфатов в иловых водах в вертикальном разрезе осадков совпадают со стабилизацией содержания суммы восстановленных форм серы (или серы пирита) в осадках. Увеличение содержания сероводорода ниже этого горизонта никак не сказывается на содержании восстановленных форм. Наблюдаемые в некоторых колонках осадков порой значительные уменьшения или увеличения содержания суммарной восстановленной серы в твердой фазе (в присутствии свободного H_2S) не означают ослабления или усиления процессов бактериальной сульфатредукции в настоящий момент, они отражают изменения содержания реакционноспособного железа по вертикали отложений (подробнее об этом см. ниже).

Это подтверждается и данными по изотопной геохимии серы. На рис. 3.6 показаны изменения изотопного состава ($\delta^{34}S, ‰$) суммарной восстановленной серы, свободного сероводорода и сульфатов в осадках двух станций Кильского залива [184]. Изменения содержания указанных компонентов для одной из этих станций (ст. 2092) показаны на рис. 3.1. Из рисунка видно, что в верхних ~ 5 см осадка происходит интенсивное

нарастание содержания суммарной восстановленной серы $S_{\text{пирит}}$, после чего оно в глубь осадка закономерно не изменяется. Данные рис. 3.6 показывают, что при уменьшении содержания сульфатов и возрастании свободного H_2S в глубину осадков изотопный состав серы этих соединений закономерно, синхронно и достаточно интенсивно изменяется в сторону обогащения изотопом ^{34}S . Причем разность (Δ) между $\delta^{34}S$ сульфата и возникающего из него H_2S остается практически постоянной: $\Delta\delta^{34}S$ колеблется от 53,9 до 60,7‰. В то же время значение $\delta^{34}S$ суммарной восстановленной серы по вертикали остается практически неизменным ($-19 \div 23$ ‰), и только в одном горизонте оно уменьшается до $-27,6$ ‰. Если бы изотопно тяжелый H_2S нижних слоев фиксировался в труднорастворимых соединениях восстановленной серы, то они в какой-то заметной степени также должны были бы изменять $\delta^{34}S$. Однако этого не наблюдается.

Осадки ст. 2094 отличаются меньшими градиентами убыли сульфатов и увеличения свободного H_2S по вертикали и несколько меньшим ($\sim 1,0\%$) содержанием восстановленной серы, стабилизация содержания которой также происходит ниже 5 см. На ст. 2094, как и в осадках ст. 2092, утяжеление сульфатов и свободного H_2S в изученных горизонтах не оказывает влияния на изотопию восстановленных соединений серы в осадках.

Таким образом, свободный H_2S , появляющийся в сильновосстановленных осадках, практически в них не фиксируется. Поскольку, как показано выше, уменьшение содержания сульфатов в иловой воде всегда сопровождается появлением свободного H_2S , а последний не связывается в труднорастворимые восстановленные соединения серы, то ни уменьшение сульфатов, ни появление и рост H_2S в толще осадков не могут характеризовать накопление восстановленных соединений серы в осадках, не могут поэтому быть использованы для характеристики кинетики процессов сульфидообразования.

Как уже отмечалось, градиенты нарастания содержания суммы восстановленных форм серы (или серы пирита) в верхних частях осадков многократно превышают градиенты уменьшения концентрации сульфатов и в еще большей степени градиенты роста содержания свободного H_2S в осадках. Избыточный H_2S сохраняется в осадках при продолжающемся, хотя и слабом, процессе бактериальной сульфатредукции, а при полной инертности осадка к H_2S и после прекращения последней. При наличии значительных градиентов концентрации свободного H_2S он диффузионно перераспределяется в сторону поверхности дна и на границе со слоем проникновения O_2 из наддонной воды окисляется до сульфатов. Результатом интенсивного поступления H_2S к этой границе являются диагенетические максимумы сульфатов (см. рис. 3.1, 3.3).

Возникающий в глубине таких осадков внутренний, подповерхностный (а порой и выходящий на поверхность дна) круговорот серы аналогичен круговороту, наблюдаемому в водной толще бассейнов с сероводородным заражением (озера, фиорды, Черное море).

3.3. Сульфатредукция — основной процесс анаэробной минерализации органического вещества

В предыдущей главе отмечалось, что в настоящее время для описания анаэробного распада ОВ используется стехиометрическая модель Ф. Ричардса [111]. Согласно этой модели минерализация ОВ связана с процессами бактериального восстановления сульфатов до сероводорода и для окисления ОВ используется кислород сульфатов. Многочисленными рабо-

тами, выполненными как в лабораторных (при модельных экспериментах), так и в природных условиях при исследовании иловых вод восстановленных осадков морей и океанов, показано, что вследствие бактериальной сульфатредукции происходит выделение в раствор минеральных форм не только углерода, образующихся по реакции



а всей биогенной триады (C, N, P) (см. реакции на с. 29). При этом содержание в иловой воде бикарбонатов, аммония и фосфатов возрастает с уменьшением содержания сульфатов.

Наиболее полные данные по этому вопросу приводят М. Хартманн с соавт. [116], изучавшие осадки и иловые воды Атлантического океана в районе материкового склона Северо-Западной Африки.

Результаты этих исследований представлены на рис. 3.7—3.9. На рис. 3.7, см. вкл., справа показано увеличение общей щелочности иловых вод осадков в зависимости от уменьшения содержания сульфатов в результате бактериальной сульфатредукции. Такая зависимость была установлена и описана ранее [149]. Авторам удалось показать, что молярное отношение величины убыли сульфатов к росту величины щелочности составляет $\Delta \text{SO}_4^{2-} / \Delta \text{Alk} = 1/2$ или 53/106, как это следует из стехиометрической модели минерализации. Слева на рис. 3.7 отмечено уменьшение концентрации Ca^{2+} , обусловленное уменьшением сульфатов и ростом общей щелочности иловых вод. Расчет авторов свидетельствует, что содержания HCO_3^- и Ca^{2+} находятся в равновесии с кальцитом.

На рис. 3.8 и 3.9 видно, что концентрации аммония и фосфатов в иловых водах также связаны с сульфатредуцирующим процессом. Между концентрацией ионов NH_4^+ и HPO_4^{2-} и концентрацией сульфатов в иловой воде прослеживается хорошо выраженная обратная зависимость. При этом показано, что молярные отношения углерода (щелочность) к аммонии и фосфору в иловой воде несколько выше, чем отношения органического углерода к органическому азоту и фосфору в твердой фазе осадков. Последнее объясняется участием аммония иловых вод в обменных реакциях с глинистыми минералами, а фосфора — в образовании аутигенных кальциевых фосфатов.

Наличие хорошо выраженной взаимосвязи между биогенными элементами — минеральными формами разложения ОВ — и сульфатами в иловых водах является доказательством действенности механизма стехиометрической модели анаэробного окисления ОВ осадков за счет сульфатов при участии сульфатредуцирующих бактерий.

Помимо процессов анаэробной минерализации ОВ и накопления биогенных элементов в минеральных формах (HCO_3^- , NH_4^+ , HPO_4^{2-}) параллельно и одновременно в результате бактериальных, ферментативных и химических превращений происходит выделение в раствор продуктов неполного окисления ОВ осадков — растворенного ОВ, также накапливающегося в иловых водах в анаэробных условиях осадков. О масштабах этого процесса можно судить по данным Н.Д. Стариковой с соотр. [204] для иловых вод восстановленных осадков Японского желоба. В этих осадках при содержании $\text{C}_{\text{орг}}$ и $\text{N}_{\text{орг}}$ в поверхностных иловых водах 11,4 и 2,6 мг/л их количества по вертикали отложений быстро возрастают и на горизонте 6,5 м составляют 120 и 12,2 мг/л соответственно. Известны и еще более высокие концентрации $\text{C}_{\text{орг}}$ в иловых водах. По данным А. Ниссенбаума [185], в иловых водах осадков залива Саанич (Британская Колумбия) в слоях 26—35 м под поверхностью дна обнаружено содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ 146—

$SO_4^{2-}, \text{мм/л}$

32

26

20

14

 $NH_4^+, \text{мм/л}$

1

2

Рис. 3.8. Изменение содержания аммония в иловых водах с уменьшением сульфатов в ходе бактериальной сульфатредукции [116]

148 мг/л. Накопление растворенного органического вещества в иловых водах происходит параллельно накоплению биогенных элементов в минеральной форме. По данным М.Г. Валяшко с сотр. [205], в иловых водах той же станции Японского желоба (ст. 6163) содержание неорганического бикарбонатного углерода ($C_{неорг}$) составляет на поверхности 44,3 мг/л (Alk 3,71 мг-экв/л), а на горизонте 6,5 м — 550 мг/л (Alk 45,6 мг-экв/л).

Установлена хорошая корреляция между содержанием в иловых водах углерода органического вещества и неорганического бикарбонатного углерода [116]. Одновременно для осадков Атлантического океана районов шельфа и верхней части материкового склона Африки Ю.М. Сениным [206] была установлена взаимосвязь содержаний $P_{орг}$ и $P_{минер}$ в иловых водах с высоким коэффициентом корреляции ($r = 0,78$). Можно предположить и наличие взаимосвязи между $N_{орг}$ и NH_4^+ в иловых водах восстановленных осадков, хотя она еще не доказана.

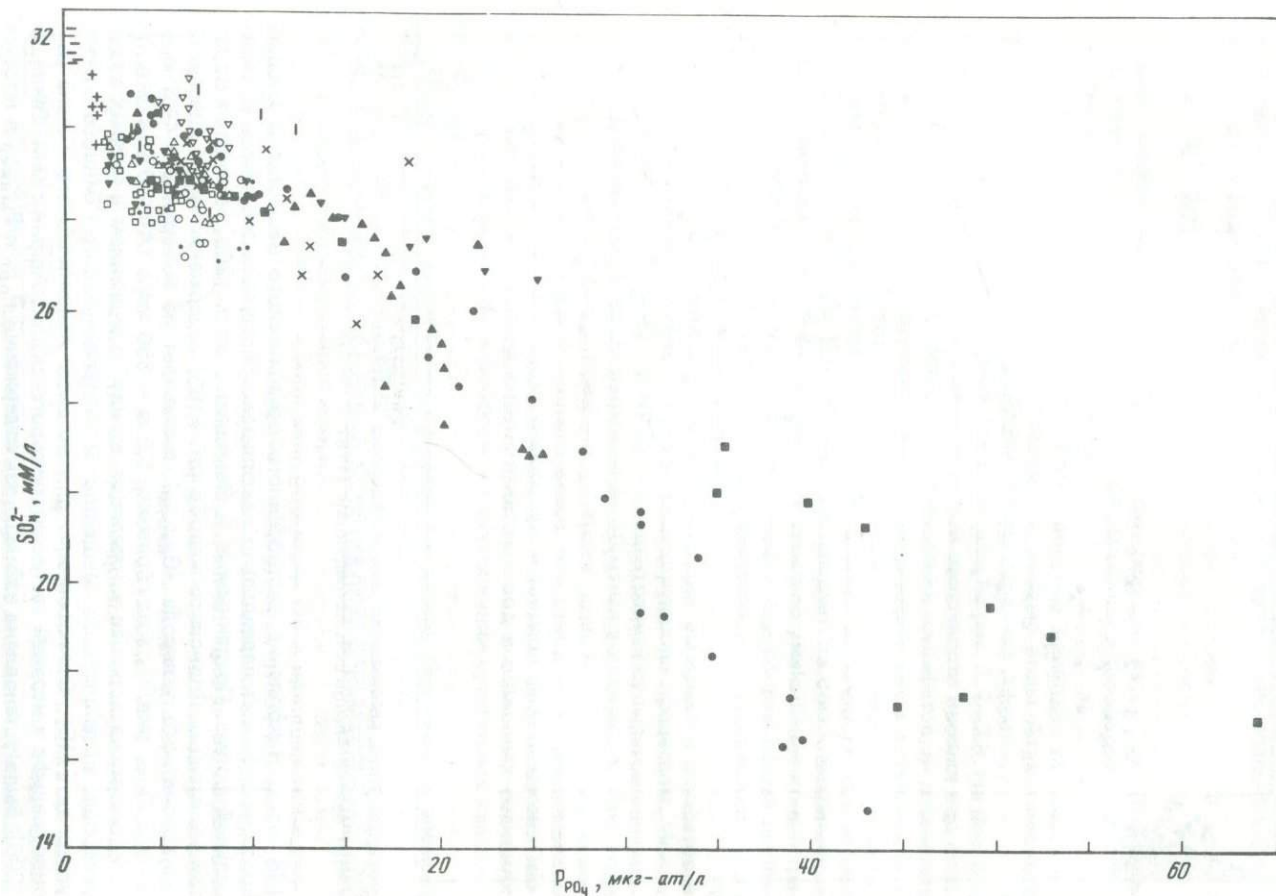


Рис. 3.9. Изменение содержания минерального фосфора в иловых водах с уменьшением сульфатов в ходе бактериальной сульфатредукции [116]

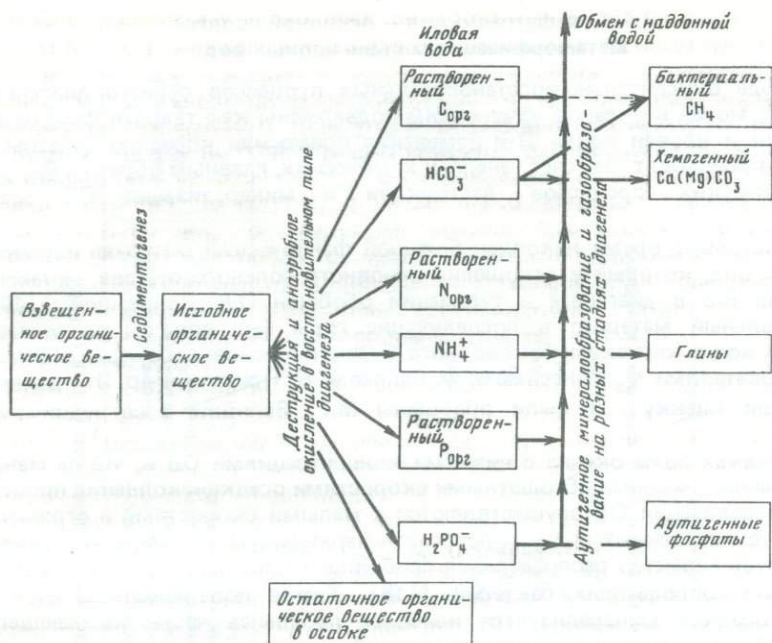


Рис. 3.10. Общая схема превращений ОВ в восстановительном диагенезе современных осадков [206]

Высокие градиенты минеральных и органических форм биогенных элементов по вертикали иловых вод наблюдаются, как и для сульфатов, только в осадках с высокой скоростью осадконакопления.

Наличие хорошо выраженных взаимосвязей между продуктами минерализации и деструкции ОВ в иловых водах позволяет предложить общую схему механизма анаэробного разложения и рассмотреть вопрос о продуктах разложения в диагенезе восстановленных осадков (рис. 3.10).

Элементы, прижизненно накапливающиеся в планктоне, попадая в донные отложения в составе органической взвеси, в диагенезе ведут себя одинаково. В толще отложений в результате диагенетических процессов осадки обедняются органическим веществом в целом и каждым из составляющих его элементов в отдельности. В ходе бактериального и химического разложения в иловую воду осадков переходят органические и минеральные соединения углерода, азота, фосфора, иода и других элементов. Концентрации $(C, N, P, J)_{орг}$ и $НСО_3^-$, NH_4^+ , $НРО_4^{2-}$ и J^- даже в иловой воде верхнего слоя отложений во много раз превышают их содержания в наддонной воде [135, 207]. С углублением в толщу осадков концентрации этих элементов в иловых водах значительно возрастают. Таким образом, высокие концентрации (по сравнению с наддонной водой) перечисленных элементов в органических и минеральных формах, наблюдаемые в поверхностных слоях отложений, складываются, с одной стороны, в результате разложения ОВ *in situ*, с другой — поддерживаются за счет миграции из более глубоких слоев осадков.

Сравнение содержания биогенных элементов в иловых водах поверхностного слоя восстановленных осадков и в наддонной воде показывает неизбежность перехода их из осадков в наддонную воду из-за существующих высоких градиентов концентрации.

3.4. Сульфатредукция — основной процесс метаморфизации состава иловых вод

В ходе окислительно-восстановительных процессов раннего диагенеза осадков морей и океанов изменениям подвержены как твердая фаза осадков, так и иловая вода. Эти изменения прямо или косвенно связаны с ОВ и происходят за счет энергии химических, главным образом микробиологических процессов деструкции и минерализации ОВ осадков.

В настоящее время накоплен большой фактический материал изучения иловых вод, который в отношении основного солевого состава, метаморфизации его в диагенезе и типизации обобщен О.В. Шишкиной [149]. Значительный материал в последующие годы был получен по составу иловых вод в кернах глубоководного бурения в основном американскими исследователями Ф. Мангеймом, Ф. Сайлсом, Б. Пристли и др. Эти данные получили оценку и были обобщены М.Г. Валяшко с сотрудниками [183].

В осадках ложа океана с низкими концентрациями ОВ и, что не менее существенно, малыми абсолютными скоростями осадконакопления процессы минерализации ОВ осуществляются с малыми скоростями и ограничиваются в окисленных осадках пелагиали верхними 10–50 см, о чем свидетельствует характер распределения свободного кислорода (см. рис. 2.2) и аэробных сапрофитных бактерий [118]. Уже в поверхностном слое в таких осадках минерализуется наиболее лабильная часть попадающего туда ОВ и продукты минерализации свободно уходят в наддонную воду или, вступая во взаимодействие с минеральной составляющей осадков, не накапливаются в иловой воде.

По данным О.В. Шишкиной, иловая вода окисленных пелагических красных глин и карбонатных осадков океана сохраняет полностью морской тип и основной солевой состав ее с естественными колебаниями остается неизменным (табл. 3.1). Объяснения требуют значительные отклонения общей щелочности, которая в пелагических осадках часто понижена, и повышенные значения содержания аммония.

В окислительной среде пелагических осадков океана при аэробном разложении ОВ конечными продуктами являются диоксид углерода, фосфат- и нитрат-ионы (см. реакцию на с. 29).

Выделяющаяся при разложении ОВ углекислота, поступая в иловую воду, прежде всего должна увеличивать щелочной резерв. Однако в пелагических красных глинах и в карбонатных осадках пелагиали общая щелочность иловых вод, как правило, не увеличивается. Значительно чаще в этих осадках наблюдается обратный эффект — уменьшение щелочности иловых вод, сопровождаемое уменьшением величины рН. Детальное изучение этого эффекта и объяснение происходящих явлений проведены С.В. Бруевичем [208]. По мнению С.В. Бруевича, причинами понижения щелочного резерва являются кислая природа гидратированного диоксида марганца и адсорбция карбонатного иона (CO_3^{2-}) гидроксидами железа, марганца и коллоидными минералами глин. При адсорбции бикарбонатов иловой воды, когда щелочность резко понижается (до ~ 1 против 2,5 мг-экв/л в придонных слоях воды), величина рН падает до 7 и ниже, так как адсорбция сопровождается выделением свободного CO_2 , т.е. адсорбируется не ион HCO_3^- , а CO_3^{2-} .

Разложение органических соединений фосфора в условиях окислительной среды пелагических осадков также не приводит к увеличению его содержания в иловых водах. Во-первых, реакционноспособный органический

Таблица 3.1

Характеристика иловых вод^{*1}, содержащихся во вмещающих осадках разного типа [149]

Характеристика химического состава иловых вод	Океанические осадки (морской тип воды)			Морские осадки (хлоридно-щелочной тип воды), глинистые, диатомовые, обогащенные ОВ	Морские осадки (хлоридно-натрий-кальциевый тип воды ^{*2}), новозвксинские глины Черного моря	Наддонная морская вода
	красные глины	известковые	глинистые			
Общая минерализация, г/кг	35	35	35	35	15	35
Cl ⁻ /Br ⁻	280-303	282-306	275-300	249	266	293
SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻	0,133-0,153	0,137-0,158	0,121-0,142	0,007	0,009	0,140
Alk, мг-экв/л	0,4-2,9	0,8-2,6	2,9-9,1	42,8	2,3	2,5
Na ⁺ /Cl ⁻	0,553-0,570	0,560-0,581	0,561-0,574	0,559	0,468	0,555
K ⁺ /Cl ⁻	0,022-0,031	0,020-0,030	0,024-0,028	0,022	0,004	0,020
NH ₄ ⁺ , мг-экв/л	0,5-3,0	0,3-3,9	3,6	52,0	91,7	0,5
Ca ²⁺ /Cl ⁻	0,019-0,023	0,017-0,024	0,019-0,022	0,014	0,104	0,021
Mg ²⁺ /Cl ⁻	0,059-0,065	0,056-0,066	0,057-0,067	0,060	0,031	0,067
Na ⁺ /K ⁺	18-28	19-29	20-23	26	117	28
Ca ²⁺ /Mg ²⁺	0,30-0,36	0,27-0,38	0,30-0,35	0,23	3,26	0,31

*1 Для хлоридно-щелочных и хлоридно-натрий-кальциевых иловых вод указаны величины максимальных изменений.

*2 Далее хлоркальциевые воды.

фосфор если и поступает в глубоководные пелагические осадки океана, то в мизерных, исчезающе малых количествах. Во-вторых, выделяющиеся в иловую воду фосфат-ионы сразу же связываются гидроксидом железа, в избытке присутствующим в этих осадках. Данные по содержанию фосфатов в иловых водах пелагических окисленных осадков показывают, что их концентрация сопоставима или ниже содержания в придонных водах [135, 205, 209].

При исследованиях окисленных осадков центральной части Тихого океана и материкового склона Северо-Западной Африки было установлено, что основными формами азота являются не только органические формы, но и аммоний, входящий в решетку глинистых минералов (фиксированный азот) [127]. Аммоний в обменном комплексе имеет подчиненное значение. Содержание фиксированного азота в осадках прямо зависит от содержания глинистой фракции (< 2 мкм). Поэтому концентрация его в пелагических тихоокеанских осадках выше, чем в осадках материкового склона Африки, обогащенных ОВ. В балансе соединений валового азота в окисленных осадках Тихого океана фиксированный аммонийный азот составляет от 20 до 45%.

При рассмотрении возможных источников появления аммония в иловых водах окисленных осадков океана П. Мюллер [127] отдает предпочтение не минерализации органического азота, а выходу аммония из решетки глинистых минералов (в основном из иллита) в результате обмена на калий иловой воды.

Следует отметить, что иловые воды окисленных осадков океана имеют значительно большие концентрации $C_{орг}$ и $N_{орг}$ по сравнению с наддонной глубинной водой [204].

При обобщении результатов изучения закономерностей формирования состава иловых вод морей и океанов М.Г. Валяшко с сотр. [183] показано, что как для верхнего 10-метрового слоя донных отложений, так и для кернов глубоководного бурения, полученных в экспедициях НИС "Гломар Челленджер" характерен неизменный и сравнительно постоянный состав иловых вод осадков пелагических бассейнов океана, близкий к составу наддонной воды.

Таким образом, аэробное окисление ОВ в пелагических осадках не приводит к существенным изменениям иловых вод, они сохраняют морской тип, присущий наддонной воде океана.

Иная картина наблюдается в осадках морей и приконтинентальной зоны океана с высокими абсолютными скоростями осадконакопления и повышенным содержанием ОВ. В условиях восстановительного диагенеза при интенсивном процессе бактериальной сульфатредукции происходят не только значительные изменения в составе, но порой изменяется химический тип вод. Иловые воды морского типа переходят в бессульфатный хлоридно-щелочной тип (хлоридный — по терминологии М.Г. Валяшко), а в специфических условиях — в хлоридно-натрий-кальциевый (хлоркальциевый) тип (см. табл. 3.1).

При изучении процессов метаморфизации солевого состава было установлено, что основным процессом, определяющим изменения, происходящие в ходе диагенетического превращения иловых вод, является процесс бактериальной сульфатредукции.

Как показано выше, в процессе бактериального восстановления содержание сульфатов в иловых водах уменьшается и одновременно возрастает величина щелочности (содержание бикарбонат-иона) (см. рис. 3.7), а также содержание аммония (см. рис. 3.8). Увеличение концентрации HCO_3^- в растворе даже при постоянной величине рН вызывает рост концентрации

CO_3^{2-} в силу существующего равновесия

$$a_{\text{H}^+} c_{\text{CO}_3^{2-}} / c_{\text{HCO}_3^-} = K'_2.$$

Возрастание концентрации CO_3^{2-} в иловом растворе возможно до тех пор, пока не будет достигнуто или превышено равновесие

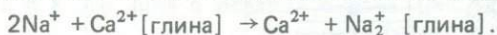
$$c_{\text{Ca}^{2+}} c_{\text{CO}_3^{2-}} \geq L_{\text{CaCO}_3} = 10^{-6,15},$$

где L_{CaCO_3} — произведение растворимости CaCO_3 в морской воде при 20°C .

По достижении величины произведения растворимости Ca^{2+} будет выводиться в осадок, а концентрация его в иловой воде будет уменьшаться. Фактически же величина pH иловой воды не остается постоянной, а возрастает в силу появления в иловом растворе аммония и ряда других сопутствующих процессов. Это способствует увеличению концентрации CO_3^{2-} в иловой воде и образованию CaCO_3 .

Как можно видеть из табл. 3.1, иловая вода хлоридно-щелочного типа характеризуется резким дефицитом SO_4^{2-} , пониженным значением отношения Ca^{2+}/Cl , резко повышенными величинами Alk и содержания NH_4^+ . Концентрация аммония в хлоридно-щелочном типе иловых вод может подниматься до 4–6 мг-экв/кг, что делает его уже макрокомпонентом иловых вод*.

Формирование в осадках хлоркальциевых вод впервые было установлено О.В. Шишкиной [188, 211] при изучении Черного моря. Причиной их образования в доголоценовых новоэвксинских отложениях является, помимо сульфатредукции, разная соленость вод бассейна в новоэвксине и голоцене (в связи с поступлением мрамороморских более соленых вод в Черное море) и разный состав обменных катионов глинистых минералов осадков. При поступлении в результате диффузии в новоэвксинские отложения NaCl из современных осадков происходило замещение иона Ca^{2+} обменного комплекса глинистых минералов на Na^+ иловой воды по схеме



Результатом явилось обогащение иловой воды Ca^{2+} , обеднение ее Na^+ (см. табл. 3.1). Выполненное позже исследование обменного комплекса катионов минералов глин Черного моря подтвердило, что именно этот процесс является основным в образовании хлоридно-натрий-кальциевых вод [212, 213]. Помимо этого, хлоридно-натрий-кальциевый тип вод характеризуется (как и хлоридно-щелочной) низкими концентрациями сульфатов и высокими — аммония. Следует отметить также небольшую величину щелочности — результат выделения хемогенного CaCO_3 из-за повышения концентрации Ca^{2+} , пониженную концентрацию ионов Mg^{2+} и K^+ — результат взаимодействия иловой воды с твердой фазой осадков.

Сравнение данных по интенсивности и масштабам преобразования состава иловых вод верхнего слоя осадков с данными по кернам глубоководного бурения позволило М.Г. Валяшко с сотр. [183] выделить три группы процессов, различных по скорости, приводящих к метаморфизации захороненных вод в осадках морей и океанов. Первым, наиболее быстрым процессом является процесс обмена поглощенных катионов в минералах глин, который обычно совершается и полностью заканчивается при прохождении глинистой терригенной взвеси на дно через морскую толщу. В иловых водах донных отложений этот процесс находит отражение только в случае

* Максимальные концентрации NH_4^+ 6,7 мг-экв/кг (~120 мг/л) отмечены в колонке 665 Калифорнийского залива [210].

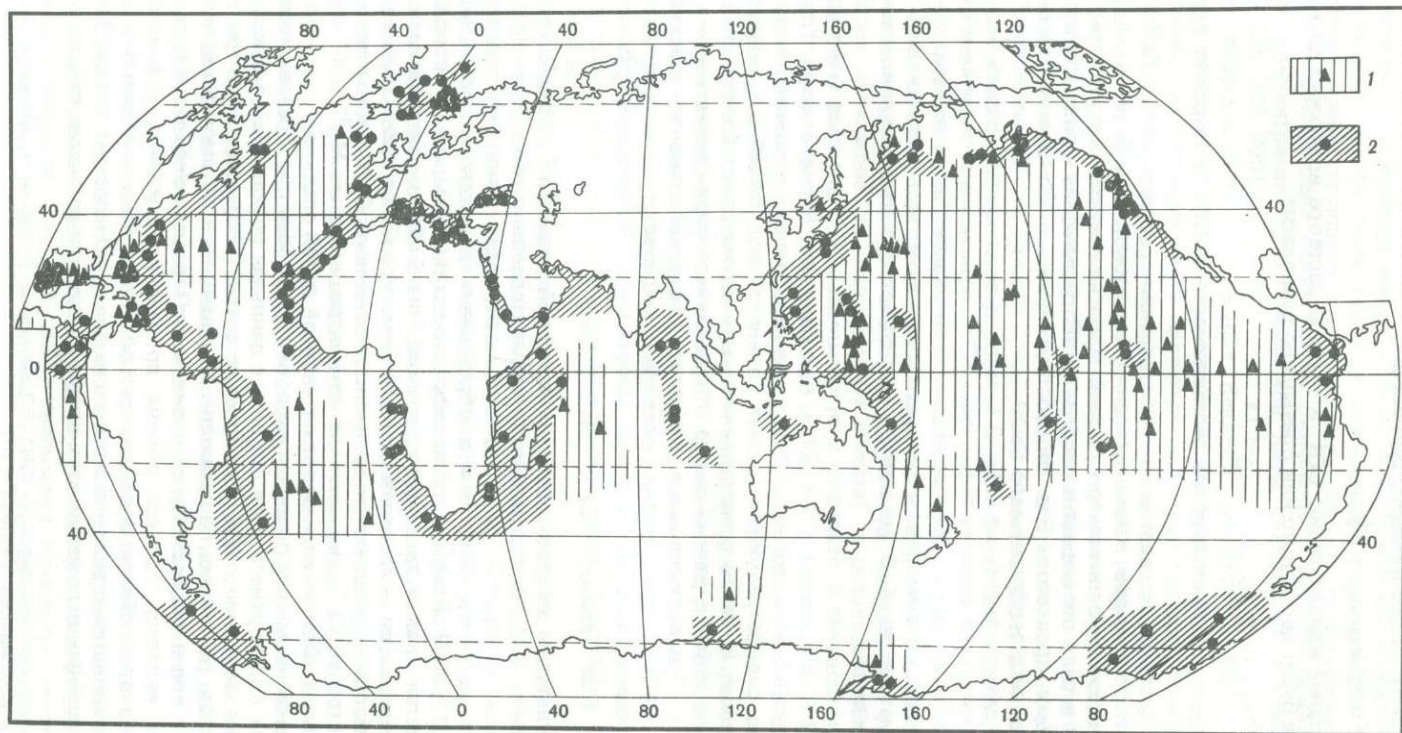


Рис. 3.11. Схематическая карта химических типов поровых вод осадков океана по данным изучения кернов глубоководного бурения [183]

1 — область сохранения вод морского типа; 2 — область распространения метаморфизованных вод хлоридного типа

изменений гидрохимических условий бассейна во времени. Детальные исследования процессов катионного обмена в системе иловая вода—осадок позволили установить, что, помимо кальций-натриевого обмена, существенную роль играет кальций-магниевый обмен, также наблюдаемый при образовании вод хлоридно-натрий-кальциевого типа, т.е. при прямой метаморфизации иловых вод. Помимо этих двух типов катионного обмена, в некоторых случаях локальное развитие получают реакции натрий-магниевого и натрий-калиевого обмена, приводящие к обратной метаморфизации и создающие возможность появления иловых вод карбонатного типа [214].

Вторым по скорости и главным по распространенности и значению является процесс бактериальной сульфатредукции, определяющий первую фазу метаморфизации. Роль сульфатредукции не ограничивается только выведением сульфатов из состава воды и повышением щелочности, т.е. увеличением содержания бикарбонат- и карбонат-ионов в растворе. Не менее важным является сопряженное уменьшение концентрации Ca^{2+} в иловой воде за счет образования аутигенного CaCO_3 . Выведение из раствора Ca^{2+} вновь сдвигает равновесие катионного обмена, способствует продолжению этого процесса и еще более усиливает степень метаморфизации иловых растворов.

Третья группа более медленных процессов связана со взаимодействием ионов иловой воды с веществом осадка, его минералами. Эти процессы выражаются в обмене магния и натрия илового раствора на кальций осадка, в результате чего в осадках образуются аутигенные минералы: доломит (или магнезиальный кальцит) из CaCO_3 , глинистые минералы — хлориты, цеолиты, слюды. Эта группа процессов оказывает влияние на состав иловых вод уже в верхнем слое осадков, но ярко проявляется только в поровых водах кернов бурения.

Обобщение данных по составу поровых вод кернов глубоководного бурения позволило М.Г. Валяшко с сотр. показать ярко выраженную циркумконтинентальную зональность распространения бессульфатных вод хлоридного типа в осадках океана (рис. 3.11). Авторы отмечают, что в основе такой зональности лежат обогащенность осадков приконтинентальной зоны ОВ и высокие абсолютные скорости осадконакопления. Как уже отмечалось, по мнению Ф. Мангейма и Ф. Сайлса [198, 199], изменения в составе иловых вод наблюдаются в случае, если скорость осадконакопления превышает 5 см/1000 лет. Сравнение схемы М.Г. Валяшко с известными схемами локализации восстановительных процессов в осадках океана [106, 215] показывает, что области восстановленных осадков при той же четкой циркумконтинентальной приуроченности значительно шире, они много дальше распространены в сторону пелагиали, нежели области формирования метаморфизованных иловых вод. Это позволяет утверждать, что восстановительный процесс (в том числе и сульфатредукция) в отношении преобразования минеральной составляющей осадка меньше зависит от скорости осадконакопления, чем процессы преобразования иловых вод, которые, как показано выше, являются последующей стадией восстановительного диагенеза.

Таким образом, в основе метаморфизации иловых вод осадков морей и океанов лежит процесс бактериального восстановления сульфатов. Масштабы преобразования иловых вод контролируются содержанием ОВ, определяющего интенсивность бактериального восстановления сульфатов, и скоростью осадконакопления.

3.5. Сульфаты в твердой фазе осадков

Морские и океанские донные отложения, помимо растворенных сульфатов, находящихся в составе иловой воды, содержат некоторое количество сульфатов в составе твердой фазы. Впервые это было установлено при исследованиях в Тихом океане [216]. При изучении соединений серы в осадках и иловых водах обнаружено, что общее содержание сульфатов в пробе натурального осадка после пересчета данных на влагу практически всегда превышало (и часто значительно) содержание сульфатов в иловой воде.

Для анализа этого факта была применена следующая методика. В параллельных пробах с одного горизонта осадков проводилось определение влажности, сульфатов в иловой воде и общих сульфатов в пробе натурального осадка после обработки 1N HCl с кратковременным нагреванием до кипения. После пересчета содержания общих сульфатов осадка на влагу, зная содержания сульфатов в иловой воде, по разности можно судить о наличии или отсутствии сульфатов в твердой фазе осадков. Исследования по указанной методике проводили на борту исследовательского судна на свежих пробах материала. Для определения сульфатов применяли метод, основанный на восстановлении сульфатов до H_2S реактивом "крепкая $H_3PO_4-Sn^{2+}$ " [217, 218]. Окончание определения иодиметрическое. Так как точность определения серы в условиях судовой лаборатории была $\pm 0,003\%$, то меньшую разность во внимание не принимали. Работа со свежим материалом на борту судна позволила получить данные по содержанию сульфатов в твердой фазе как в окисленных пелагических осадках океана, так и в восстановленных осадках окраин океана и Черного моря.

Полученные результаты частично приводятся ниже в виде графиков распределения общих сульфатов осадка, сульфатов иловой воды и твердой фазы по нескольким колонкам осадков (рис. 3.12—3.14). Все концентрации сульфатной серы на приводимых рисунках рассчитаны на осадок натуральной влажности.

На рис. 3.12 приведено распределение серы сульфатов в двух колонках карбонатных глобигериновых осадков из тропической части Тихого океана [216]. Видно, что в этих осадках содержание сульфатов в твердой фазе сопоставимо с их содержанием в иловой воде. Следует добавить, что содержание сульфатов в иловой воде карбонатных осадков часто превышает содержание в наддонной воде (0,09%) и может достигать 0,125%, что объясняется частичным выщелачиванием сульфата в иловую воду из биогенных карбонатов, поскольку иловая вода недонасыщена $CaSO_4$. Возможно, именно с этим связано уменьшение содержания сульфатов в твердой фазе нижних горизонтов колонки осадков со ст. 3854, сопровождаемое увеличением концентрации сульфатов в иловой воде.

Влияние биогенного карбонатного материала на содержание сульфатов в твердой фазе особенно заметно в случае чередования в колонке слоев карбонатных и глинистых осадков. В глинистых слоях содержание сульфатов в твердой фазе заметно ниже по сравнению с карбонатными (см. ст. 3867 [216], а также рис. 3.13).

Колонка осадков ст. 6163 взята в Японском желобе [143]. В осадках этой станции наблюдается довольно интенсивный процесс бактериальной редукции сульфатов, что отражается на распределении по вертикали сульфатов иловой воды и общего содержания сульфатов в осадке. Содержание сульфатов в твердой фазе велико и по вертикали колонки незначительно колеблется. Из рисунка видно, что в нижних горизонтах осадков общее содержание сульфатов определяется концентрацией сульфатов твердой фа-

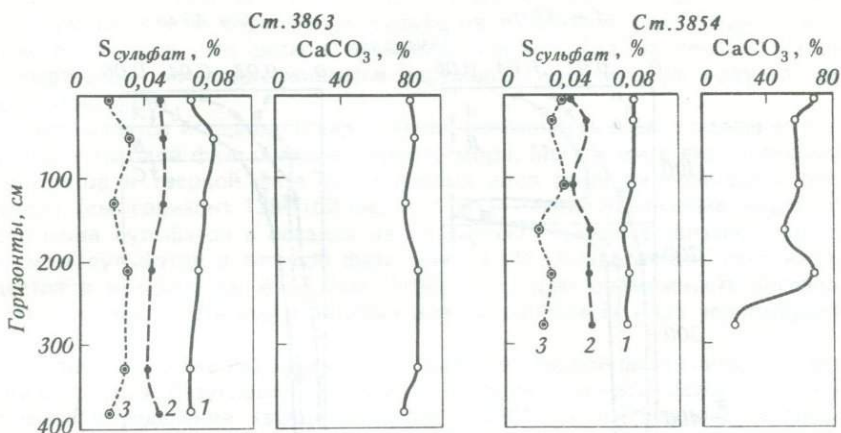


Рис. 3.12. Распределение $S_{\text{сульфат}}$ и $CaCO_3$ по вертикали карбонатных осадков тропической части Тихого океана [216]

Сера сульфатов в расчете на натуральный осадок: 1 — общая в осадках; 2 — в иловой воде; 3 — в твердой фазе

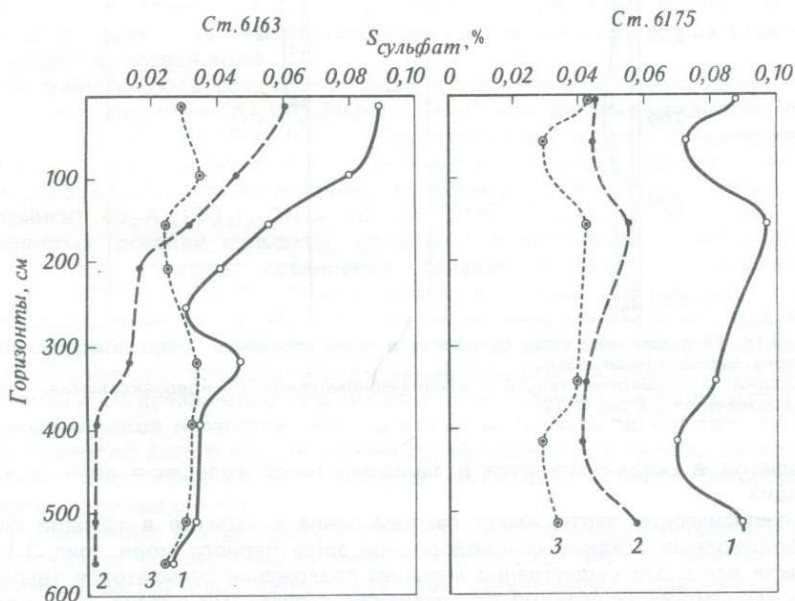


Рис. 3.13. Распределение $S_{\text{сульфат}}$ в глинистых осадках Тихого океана [143]

Ст. 6163 — восстановленные осадки Японского желоба, ст. 6175 — окисленные красные глины Северо-Западной котловины. Условные обозначения см. рис. 3.12

зы, так как содержание серы сульфатов иловой воды уменьшается до 0,001–0,002% (10–20 мг/л).

Осадки, взятые из центральной части Северо-Западной котловины Тихого океана (ст. 6175), представлены окисленными красными глубоководными глинами. По вертикали осадков наблюдаются некоторые колебания содержания сульфатов в твердой фазе и иловой воде. Общее содержание

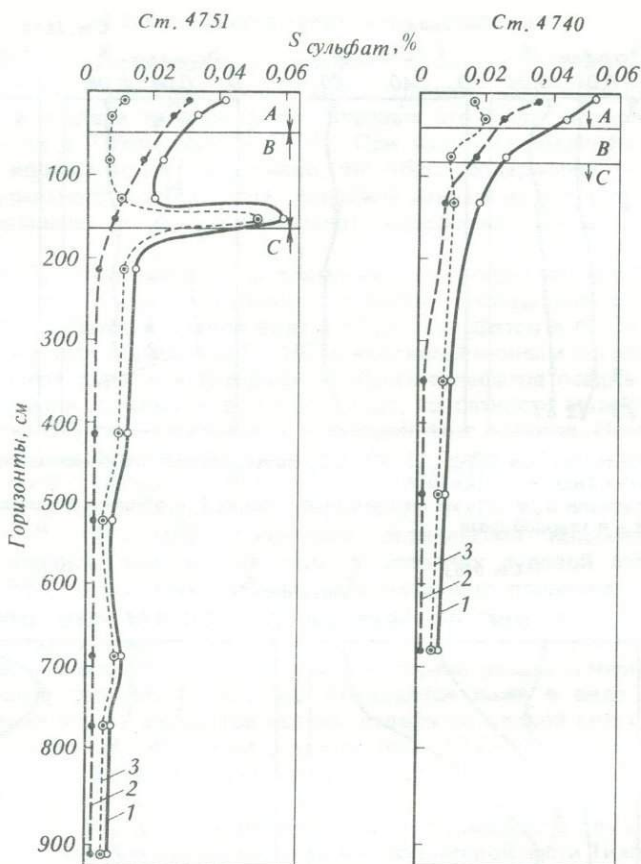


Рис. 3.14. Распределение серы сульфатов в глубоководных осадках сероводородной зоны Черного моря [190]

Осадки: А — современные, В — древнечерноморские, С — новоэвксинские. Условные обозначения см. рис. 3.12

сульфатов в осадке меняется в зависимости от колебания двух составляющих.

Специфические черты имеет распределение сульфатов в твердой фазе глубоководных осадков сероводородной зоны Черного моря (рис. 3.14). Прежде всего это существенно меньшее содержание сульфатов в твердой фазе черноморских осадков по сравнению с осадками океана, как, впрочем, и в иловой воде. Последнее объясняется меньшей соленостью вод Черноморского бассейна в сравнении с океаном.

Другой особенностью распределения сульфатов в осадках Черного моря является характерное уменьшение их содержания в твердой фазе, наблюдаемое в нижних частях колонок в пределах новоэвксинских доголоценовых отложений. В верхних частях колонок (современные, древнечерноморские осадки) происходит резкое и довольно равномерное уменьшение содержания сульфатов в иловых водах (рис. 3.14), что связано с интенсивными процессами сульфатредукции. Ниже в новоэвксинских отложениях содержание сульфатов в иловой воде стабилизируется на минималь-

ном уровне (20–30 мг/л), но стабилизация в иловых водах сопровождается уменьшением содержания сульфатов в твердой фазе осадков. В целом получается, что расход сульфатов иловых вод на слабый процесс сульфатредукции поддерживается переходом их в иловую воду из твердой фазы [190].

Наблюдается и еще одна характерная особенность в распределении сульфатов в твердой фазе осадков Черного моря. Мы имеем в виду максимум сульфатов в твердой фазе сапропелевых илов древнечерноморских отложений (см. горизонт 138–163 см, ст. 4751). Резкое увеличение общего содержания сульфатов в осадках на указанном горизонте связано с максимумом сульфатов в твердой фазе (рис. 3.14). Аналогичный факт наблюдается в колонке ст. 4745 (см. [194]), что дает возможность предполагать повсеместность этого явления для сапропелевых илов черноморских отложений.

Вопрос о форме нахождения сульфатов в твердой фазе глинистых морских осадков, безусловно, интересен, но полной ясности здесь нет. По условиям определения (выщелачивание 1N HCl при нагревании), в общую сульфатную серу осадка не входит сульфат бария, поскольку $BaSO_4$ в этих условиях нерастворим. Сульфаты твердой фазы, по всей вероятности, входят в состав аутигенных глинистых минералов. Можно полагать, что связь сульфатов с глинистым веществом химически обусловлена образованием сульфоалюминиевых соединений типа основных солей, получающихся в осадках за счет поступающих со взвесью гидроксида алюминия и сульфатов иловой воды.

Подобного рода соединения были обнаружены в глинах суши, как, например, алюминит $Al_2(SO_4)(OH)_4 \cdot 7H_2O$ или его разновидность, близкая к левигиту $Al_4(SO_4)(OH)_6$. Существуют природные соединения основных сульфатов алюминия типа двойных солей: с калием — алунигит $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ или натроалунигит, встречающийся в глинах; с кальцием — этрингит $Ca_2Al_2(SO_4)_3(OH)_4 \cdot 26H_2O$ [219]. Возможно, что в морских глинистых осадках сульфаты, связанные с алюминием в виде основных солей, образуют соединения, близкие по типу к паралуминиту $Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 10H_2O$, обнаруженному в глинах А.Ф. Коржинским и Е.К. Васильевым [220]. По мнению этих авторов, образованию паралуминита способствует присутствие в осадках сероорганических соединений, этим объясняется повышение содержания сульфатов в твердой фазе сапропелевых илов древнечерноморских отложений, отмеченное выше. Для окисленных осадков пелагиали океанов нельзя исключить присутствие сульфатов в твердой фазе в виде основных солей гидроксида железа, во всяком случае при величине $pH \leq 7,0$, которая часто свойственна глубоководным красным глинам океана.

Представляет интерес распределение сульфатов в смешанных глинисто-известковых и известково-глинистых осадках, где часть сульфатов может входить в состав карбонатных скелетов организмов, а другая — может быть связана в твердой фазе с глинистым веществом. Такой материал получен недавно для осадков Сомалийской котловины Индийского океана [133]. Осадки Сомалийской котловины характеризуются невысоким содержанием органического вещества и небольшой интенсивностью сульфатредуцирующего процесса. При этом содержание сульфатов в иловой воде нижних горизонтов исследованных осадков остается нормальным, т.е. характерным для наддонной воды. Общее содержание сульфатов в осадках всегда выше, чем в воде океана или иловой воде, и проявляет явную тенденцию к росту с возрастанием карбонатности осадков. На рис. 3.15 показана зависимость общего содержания сульфатов (в расчете на влагу)

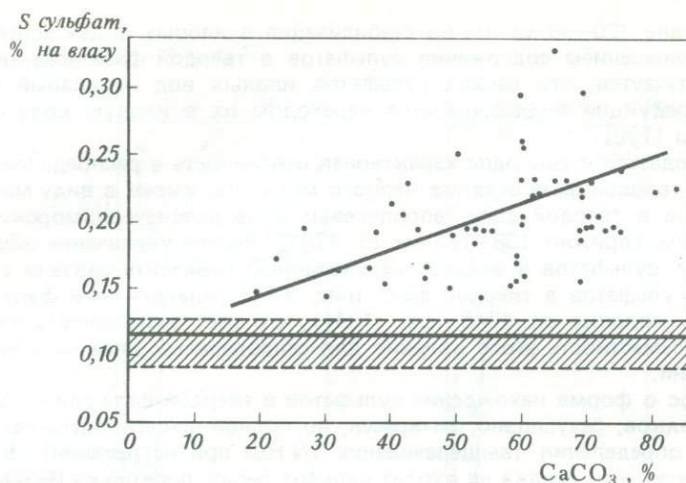


Рис. 3.15. Зависимость содержания $S_{\text{сульфат}}$ осадков Сомалийской котловины от концентрации CaCO_3 [133].

Заштрихованная область — пределы содержания сульфатов в иловой воде (среднее содержание — 0,115%)

от концентрации CaCO_3 в осадках; коэффициент парной корреляции между $S_{\text{сульфат}}$ и CaCO_3 по этим данным равен 0,61. В расчете на сухое вещество осадков после исключения сульфата иловой воды (среднее 0,115%) содержание $S_{\text{сульфат}}$ изменяется от 0,031 до 0,261%. Эти данные указывают, что в таких смешанных глинисто-известковых осадках при значительном содержании CaCO_3 основной вклад в содержание $S_{\text{сульфат}}$ в твердой фазе вносит именно карбонатный материал.

Содержание сульфатной серы в чистом биогенном карбонатном материале обсуждается ниже. Здесь мы попытаемся оценить содержание сульфатов в твердом веществе глинистых морских осадков. Содержания $S_{\text{сульфат}}$ в расчете на сухое вещество глинистых морских осадков приведены в табл. 3.2. За исключением данных по Черному морю, в таблице нельзя заметить зависимости содержания сульфатов в твердой фазе глинистых осадков от характера окислительно-восстановительных условий в донных отложениях. Интервал колебаний содержания сульфатов в твердой фазе осадков значителен, однако средние значения изменяются в сравнительно узких пределах. Среднее содержание серы сульфатов в твердой фазе глинистых осадков океана может быть принято $\sim 0,06\%$.

Сульфаты в биогенных морских карбонатах. Данные по содержанию серы сульфатов в морском карбонатном материале биогенного происхождения очень немногочисленны. А.П. Виноградов [221, 222] приводит содержания серы сульфатов для кораллов и створок раковин. В кораллах концентрация CaSO_4 изменяется от 0,06 до 5,43%, при этом максимальное количество CaSO_4 определено в *Gorgonia Subfruticose* Dane. Содержание CaSO_4 в створках раковин изменяется в широких пределах — от 0,36 до 8,37% в расчете на золу — и составляет для *Brachiopoda* 0,36–8,37%, для *Cephalopoda* 0,17–1,46%; для *Ostrea edulis* 1,45–2,0%.

При работах по определению общей серы сульфатов осадков Тихого океана было обращено внимание на то, что содержание общей серы сульфатов в осадке в целом выше, чем могут обеспечить растворенные сульфаты иловой воды [216, 223, 224]. Наиболее высокие содержания общей

Содержание серы сульфатов в твердой фазе глинистых и карбонатно-глинистых осадков

Местоположение осадков	Тип осадков	Число проб	Интервал содержания, %	Среднее содержание, %	Литература
Тихий океан					
северо-западная часть	Восстановленные	31	0,012—0,165	0,055	[143]
Калифорнийский залив	"	22	Не обн.—0,105	0,041	[145]
юго-восточная часть (окраины ложа)	"	21	Не обн.—0,145	0,031	[194]
Перуанский желоб	"	7	Не обн.—0,043	0,019	[194]
шельф и материковый склон Перу	"	22	0,014—0,221	0,068	[194]
северо-западная часть (пелагические красные глины)	Окисленные	11	Не обн.—0,092	0,055	[143]
Южная котловина (пелагические красные глины)	"	8	0,024—0,229	0,085	[194]
пелагические карбонатно-глинистые осадки	"	17	0,036—0,089	0,059	[216]
Индийский океан, Сомалийская котловина, глинисто-карбонатные осадки	Восстановленные	60	0,031—0,261	0,102	[133]
Черное море					
современные осадки	"	10	0,019—0,065	0,029	[190]
древнечерноморские	"	5	0,014—0,172	0,062	[190]
новоэвксинские осадки	"	14	Не обн.—0,026	0,014	[190]
Среднее для осадков океана				0,06	

серы сульфатов были определены в высококарбонатных глобигериновых илах, содержащих примесь птеропод и кораллового песка. Это обстоятельство заставило провести определение серы сульфатов в чистом сухом карбонатном материале, предварительно отмытом от сульфатов иловой воды. Было установлено, что карбонатные скелеты организмов содержат заметные количества сульфатов, которые находятся там, вероятно, в виде CaSO_4 . Последующие исследования этого вопроса, проведенные на биогенном карбонатном материале из Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Японского морей и Тихого океана, подтвердили наличие сульфатов в биогенном карбонатном материале [57, 190, 225]. Результаты указанных исследований приведены в табл. 3.3, данные которой показывают, что содержание $S_{\text{сульфат}}$ в биогенном карбонатном материале изменяется от 0,026 до 0,349% и в среднем составляет 0,104%.

Значительное колебание содержания серы сульфатов объясняется, во-первых, различием видовой принадлежности организмов, во-вторых, зависимостью содержания сульфатов в скелетах карбонатных организмов от общей солености морской воды, т.е. от содержания серы сульфатов в среде роста организмов.

На примере ископаемых моллюсков Каспийского моря В.Л. Мехтевой с сотр. было показано, что содержание серы сульфатов и ее изотопный состав в раковинах закономерно связан с палеосоленостью во-

Содержание серы сульфатов в биогенном карбонатном материале

Материал	Число проб	Интервал содержания, %	Среднее содержание, %	Литература
Глобигериновый песок с примесью птеропод и кораллового песка	4	0,053—0,190	0,114	[216]
Живые и мертвые кораллы (<i>Madreporaria</i>), коралловый песок	5	0,184—0,349	0,233	[216]
Раковины птеропод	3	0,028—0,057	0,041	[216]
Anadara	2	0,088—0,090	0,089	[216]
Venus Gallina	2	0,059—0,080	0,070	[216]
Mytilus	5	0,031—0,062	0,047	[190, 200, 225]
Gardium edule	4	0,025—0,051	0,042	[190, 225]
Haliotis	1	—	0,046	[200]
Chactopterus variopedatus	1	—	0,290	[200]
Chlamys	2	0,080—0,260	0,170	[200, 225]
Didacha terigoloides	1	—	0,092	[225]
Dreissenia rostriformis	1	—	0,110	[225]
Umbolium suturale	1	—	0,050	[225]
Mactra sp.	1	—	0,080	[225]
Pecten Yescoensis	1	—	0,080	[225]
Ostrea giges	1	—	0,127	[225]
Glycymeris albolineatus	1	—	0,050	[225]
Общее среднее	36	0,025—0,349	0,104	

доема [225, 226]. Изменения содержания и изотопного состава сульфатов в раковинах ископаемых моллюсков (рис. 3.16) достаточно хорошо согласуются с результатами палеогидрологических исследований Каспийского моря, полученные другими авторами. Небольшое содержание $S_{\text{сульфат}}$ и легкий изотопный состав серы в раковинах соответствуют периодам опреснения бассейна.

Поскольку данные табл. 3.3 содержат результаты определения сульфатов в бассейнах с пониженной соленостью (по сравнению с океаном), то среднее содержание $S_{\text{сульфат}}$ в биогенных карбонатных осадках (0,10%) можно считать скорее несколько заниженным, чем завышенным.

Сера барита ($BaSO_4$). Часть сульфата твердой фазы донных отложений океана заключена в барите. Хотя океанская вода не насыщена баритом, могут создаваться условия локального пересыщения суль-

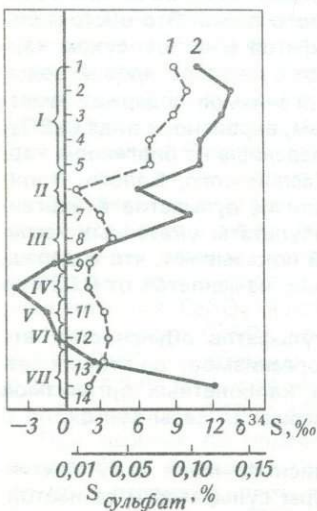


Рис. 3.16. Содержание (1) и изотопный состав (2) $S_{\text{сульфат}}$ в раковинах ископаемых моллюсков из отложений древнего Каспия [225]

I — новокаспийский горизонт, II — верхнехвалынский горизонт, III — казарский ярус, IV — погранский ярус, V — верхнебакинский ярус, VI — апшеронский ярус, VII — ачкагыльский ярус

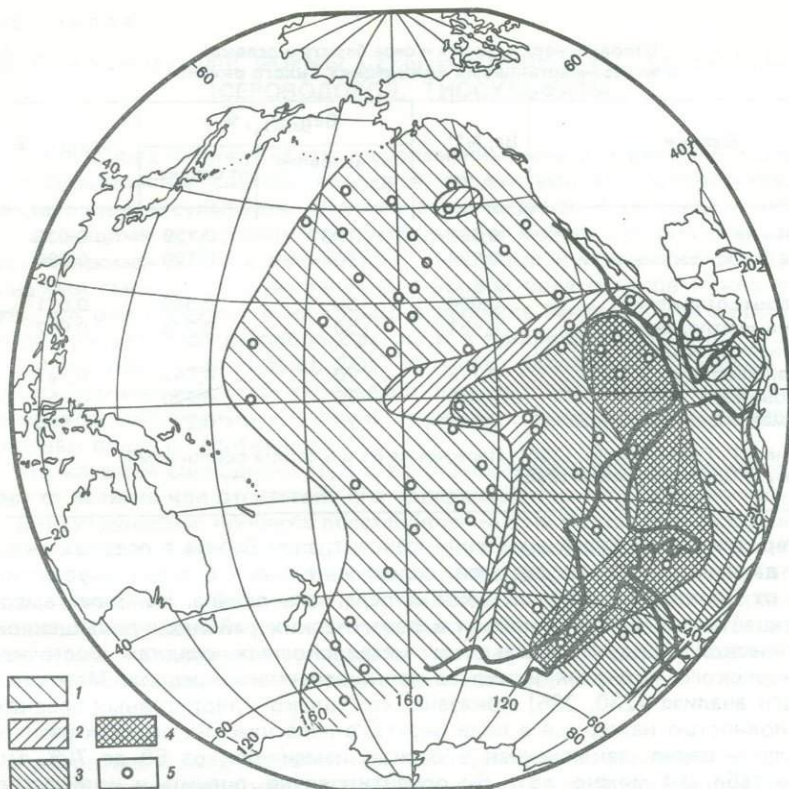


Рис. 3.17. Распределение барита в бескарбонатном веществе осадков Тихого океана [233]

Содержание, $BaSO_4$, %: 1 — < 1; 2 — 1–2; 3 — 2–4; 4 — > 4; 5 — места отбора проб

фатом и барием, приводящие к образованию аутигенного барита. Кроме того, барит может поступать с терригенной или биогенной взвесью. Морские организмы, концентрирующие барий, непосредственно переносят его в океанские осадки [227–230].

По-видимому, основная часть образующегося в океанских осадках барита представлена пелитоморфными разновидностями и не обнаруживается под микроскопом. Тем не менее известны многочисленные находки зерен и конкреций барита, величина которых достигает значительных размеров (до 30 см). Концентрации барита могут иметь как биогенное, так и гидротермальное происхождение [231, 232].

Схему распределения барита в осадках Тихого океана (рис. 3.17) впервые дал Г. Аррениус [233]. На схеме видно, что баритом значительно обогащены осадки юго-восточной части бассейна (> 4% $BaSO_4$) в области, примыкающей к Восточно-Тихоокеанскому поднятию. Последующие более детальные исследования по геохимии бария в осадках океана на значительно большем материале в принципе подтвердили эту закономерность [230, 234, 235]. Показано, что в тихоокеанских осадках концентрация барита в расчете на бескарбонатно-бескремниевое вещество может изменяться от 0,02 до 6,0%. Поскольку не менее половины всего количества бария находится в осадках в виде $BaSO_4$, указанные величины

Валовый барий, барий и сера барита в осадках
и железо-марганцевых конкрециях Тихого океана

Осадки	Ba, %*1	BaBaSO ₄ , %		SBaSO ₄ , %
		от валового Ba	от осадка	
Терригенные	0,129	100	0,129	0,030
Красные глубоководные глины	0,184	70	0,129	0,030
Карбонатные отложения	0,096	50	0,048	0,011
Диатомовые отложения	0,451	50	0,226	0,052
Металлоносные осадки				
бескарбонатные	0,775	70	0,542	0,163
карбонатные	0,315	70	0,220	0,051
Железо-марганцевые конкреции	0,33*2	70	0,23	0,053

*1 Данные Е.Г. Гурвича и др. [230]. Пересчет на Ba и S барита сделан нами.
*2 Данные Н.С. Скорняковой [236].

характеризуют и пределы изменения концентрации барита в осадках океана. По данным указанных авторов, содержание бария в осадках увеличивается от приконтинентальной зоны в пелагиаль океана. Наиболее высокие концентрации бария отмечены в пелагических районах с повышенной биологической продуктивностью, в металлоносных осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия и железо-марганцевых конкрециях. Методами фазового анализа [230, 235] показано, что только в терригенных осадках барий полностью находится в виде барита, в пелагических осадках разных типов часть бария, заключенная в барите, изменяется от 50 до 70%. По данным табл. 3.4 можно, хотя бы ориентировочно, оценить и количество сульфатной серы, связанной в барит.

Сера гипса (CaSO₄). Для древнего осадконакопления характерны эвапоритовые толщи гипса, образовавшегося в полузакрытых аридных бассейнах. В настоящее время процесс эвапоритообразования практически не наблюдается. В качестве исключения можно указать на залив Кара-Богаз-Гол, в котором происходит (вернее сказать, происходило) интенсивное осаждение сульфатов в виде гипса, мирабилита, глауберита и других солей в количестве 30 млн.т/год в расчете на SO₄²⁻ или 10 млн.т/год в расчете на серу [31, 226, 237].

Другими примерами современных эвапоритовых осадков, в которых происходит выделение сульфатов (гипс, ангидрит, целестин), могут служить юго-западное побережье Персидского залива, лагуна Мадре (Мексиканский залив), лагуна Охо-де-Льебре (Калифорнийский полуостров), залив Бокано-де-Верилла (Перу).

Отдельные находки аутигенного гипса в современных отложениях описаны как ассоциации с фораминиферовыми осадками океана, в которых имеет место периодическое поступление ОВ и смена окислительно-восстановительных условий. Окисляющийся при этом пирит поставляет в раствор ионы SO₄²⁻, а растворяющиеся при подкислении фораминиферовые скелеты — Ca²⁺ [238]. В этих условиях допустимо образование барита.

В настоящее время не представляется возможным сколь-нибудь точно определить общую массу сульфатов, выводимую в осадки из воды океана в виде сульфатов кальция. Однако даже данные по Кара-Богаз-Голу показывают, что она весьма существенна в общем балансе (см. главу 10).

ВОССТАНОВЛЕННЫЕ ФОРМЫ СЕРЫ В ИЛОВЫХ ВОДАХ ОСАДКОВ (СЕРОВОДОРОД, ТИОСУЛЬФАТЫ)

Сероводород и тиосульфаты в современных осадках океана в подавляющем большинстве случаев являются продуктами микробиологического восстановления сульфатов. Помимо этих соединений, в среде с активно протекающими процессами сульфатредукции можно ожидать присутствия других промежуточных форм серы: сульфитов и политионатов. При обсуждении генезиса этих соединений в иловой воде осадков нужно учитывать, что они образуются не только в процессе бактериального восстановления сульфатов до сероводорода, но и в процессе химического и бактериального окисления H_2S до SO_4^{2-} . Поэтому однозначное суждение об их происхождении может быть сделано только с учетом реальных окислительно-восстановительных условий в осадках и характера распределения в иловых водах по вертикали.

Что касается свободного H_2S в восстановленных осадках морей и океанов, то наличие или отсутствие его определяется не только интенсивностью и продуктивностью процесса восстановления сульфатов, но и способностью осадков к связыванию образующегося сероводорода. Последняя зависит от содержания железа в реакционноспособной форме. До тех пор, пока в осадках имеется избыточное по отношению к H_2S реакционноспособное железо, образующийся сероводород быстро и нацело связывается в сульфид железа и содержание сульфидного иона в иловой воде исчезающе мало (в соответствии с величиной произведения растворимости):

$$ПР_{FeS} = [S^{2-}] \cdot [Fe^{2+}] = 10^{-18,4}.$$

Проявление в осадках заметных, хотя бы по запаху, количеств свободного H_2S возможно только в том случае, когда продуктивность сульфатредукции превышает ресурс реакционноспособного железа в осадках. В случае полного исчерпания в осадках реакционноспособного железа образующийся в ходе сульфатредукции H_2S способен взаимодействовать с некоторой частью обломочного железа минералов осадков, но в отличие от реакционноспособных форм связывание H_2S железом обломочных форм — процесс значительно более медленный. Таким образом, наличие в осадках свободного H_2S является хорошим индикатором окончания процесса связывания в сульфид реакционноспособного железа, а проявление свободного H_2S на каком-то горизонте вертикального разреза осадков указывает, что процессы превращения закончились или по крайней мере сильно замедлились по сравнению с интенсивностью образования сероводорода. При рассмотрении осадков, содержащих свободный H_2S , по количеству его можно (с учетом поправок на замедленный расход и возможное диффузионное перераспределение) судить в сравнительном плане об интенсивности процессов сульфатредукции.

Для определения свободного H_2S в иловых водах осадков ($\Sigma H_2S = H_2S + HS^-$) используют различные методы. Первая группа методов основана на отгонке H_2S током инертного газа из навески пробы натурального осадка с добавлением освобожденной от O_2 воды. В качестве инертного газа используют азот или аргон. Поглощение H_2S проводят растворами ацетатов кадмия или цинка, а также нитрата серебра [200, 239—241]. В зависимости от величины навески осадка и содержания H_2S применяют иодиметрическое или фотометрическое (по окраске метиленового синего) окончания [239—241]. И. Каплан с соавт. [200] использовали для

поглощения отгоняемого H_2S растворы нитрата серебра, а заканчивали определение гравиметрически, взвешивая осадок Ag_2S . Следует отметить, что указанные авторы проводили отгонку H_2S при нагревании, что недопустимо, так как нагрев приводит к получению сильно завышенных результатов вследствие распада коллоидного сульфида железа, как это было показано нами [239].

Вторая группа методов основана на определении свободного H_2S в пробах иловой воды. Для получения иловой воды используют методы отжима свежего осадка в лабораторных условиях. В последние годы для верхних (1–1,5 м) отложений применяют специальные трубки, позволяющие получать иловую воду осадков *in situ*. В получаемых пробах иловой воды сульфидную серу определяют, используя ионселективный сульфидный электрод [201, 242], иодиметрию [184, 243], гравиметрический метод (в виде Ag_2S) [185] или спектрофотометрию [160, 244].

Для определения в иловых водах тиосульфатов применяют модифицированный для этих условий метод А. Куртенакера [55], заключающийся в следующем: из одной пробы иловой воды (50–100 мл), полученной из свежего осадка на борту экспедиционного судна, после удаления сероводорода (добавлением суспензии карбоната цинка) и фильтрования определяют в пробах параллельным титрованием раствором иода в одной содержание тиосульфата, а в другой — сумму тиосульфата и сульфита. О содержании сульфита судят по разности двух определений [245, 246]. Этот метод почти без изменений применяют и в настоящее время [241].

Имеющиеся в настоящее время данные по изучению состава восстановленных соединений серы в иловых водах показывают, что свободный H_2S и тиосульфаты систематически обнаруживаются в прибрежных осадках океана и в осадках морей с хорошо развитым процессом бактериальной сульфатредукции. Что касается сульфит-иона, то его присутствие фиксируется только в случае осадков, иловые воды которых имеют очень высокие концентрации H_2S и $S_2O_3^{2-}$. Как правило, содержание иона SO_3^{2-} в иловой воде примерно на порядок ниже содержания тиосульфатов. Не исключено, что применяемый иодиметрический метод из-за низкой чувствительности не позволяет фиксировать присутствие сульфитов.

Это, видимо, справедливо и в отношении политионатов, поскольку попытки обнаружения политионатов в иловых водах восстановленных осадков успехом не увенчались [246].

Поэтому в данной главе освещаются закономерности распределения в восстановленных осадках океанов и морей только свободного сероводорода и тиосульфатов.

4.1. Состояние сероводорода в морской и иловой водах

Сероводород в морской воде и иловых водах осадков находится в состоянии, определяемом физико-химическими условиями среды (величина pH, температура, соленость, давление). Поскольку сероводород является слабой кислотой, то в водном растворе он диссоциирует по реакциям



Согласно закону действующих масс в условиях равновесия справедливы следующие равенства:

$$[H^+][HS^-]/[H_2S] = K_1 \quad \text{и} \quad [H^+][S^{2-}]/[HS^-] = K_2,$$

где K_1 и K_2 — первая и вторая термодинамические константы диссоциации сероводородной кислоты.

Зависимость pK_1 и pK_2 сероводорода от температуры [249]

$t, ^\circ\text{C}$	pK_1			$t, ^\circ\text{C}$	pK_2		
	1	2	3		1	3	4
0	7,44	—	7,44	0	14,8	13,78	14,37
5	7,35	7,47	7,31	5	14,2	13,59	14,15
9	7,29	7,23	7,20	10	13,9	13,42	13,94
15	7,12	7,02	7,10	15	13,8	13,23	13,73
18	7,04	6,96	7,08	20	13,8	13,05	13,61
20	7,00	6,87	7,02	25	13,6	12,91	13,37
25	6,98	6,79	6,98				

Примечание. 1 — экспериментальные значения разных авторов; расчет по данным: 2 — [250], 3 — [251], 4 — [252].

Все существующие химические методы определения сероводорода в морской воде и осадках позволяют установить только содержание свободного H_2S ($\Sigma\text{H}_2\text{S}$), т.е. сумму $[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$. Данные по содержанию сероводорода, т.е. по содержанию отдельных его форм, можно получить только расчетным путем. Ионселективный сульфидный электрод дает возможность определять концентрацию иона S^{2-} , в этом случае $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ получается расчетом.

В литературе имеются многочисленные данные по величинам термодинамических констант ионизации сероводородной кислоты. Не имея возможности проанализировать все работы по этому вопросу, упомянем некоторые, содержащие обзорные таблицы [247–249]. Согласно имеющимся в литературе данным, величина pK_1 ($pK = -\lg K$) сероводорода изменяется в сравнительно узких пределах, по данным разных авторов — от 6,79 до 7,04. Средние значения принимаются $7,007 \pm 0,022$ [248] и $6,98 \pm 0,045$ [249]. Поэтому без большой погрешности для сероводорода величину K_1 можно принять $1 \cdot 10^{-7}$.

В отличие от первой константы данные для второй термодинамической константы сероводорода различаются на несколько порядков или в значениях pK_2 изменяются от 12,44 до 17,1 [247, 249].

Константы ионизации сероводорода изменяются с температурой и давлением (табл. 4.1).

По данным В.А. Жорова и др. [249], изменения первой константы ионизации сероводорода с ростом температуры лучше описываются зависимостью

$$pK_{T,P_0} = \frac{3539,1}{T} - 12,41 + 0,02522 T \quad [251],$$

чем формулой

$$K_t = (0,063t + 0,02) \cdot 10^{-7} \quad [250].$$

Что касается второй константы ионизации H_2S (K_2), то ее зависимость от температуры ближе отвечает формуле

$$pK_{\text{HS}^-} = \frac{2892,91}{T} + 4,448 - 0,002514 T \quad [252],$$

чем

$$pK_{T,P_0} = 4668/T - 9,53 + 0,02276 T \quad [251].$$

Зависимость первой константы ионизации сероводородной кислоты от давления была экспериментально изучена Н.Г. Сретенской [253]. Показано, что при 25°C с ростом давления величина K_1 возрастает с $0,97 \cdot 10^{-7}$ при 1 атм до $1,23 \cdot 10^{-7}$ при 500 атм и до $1,48 \cdot 10^{-7}$ при 1000 атм, т.е. в $\sim 1,5$ раза.

Для растворов электролитов с ионной силой, не равной нулю, и для морской воды кажущиеся константы ионизации H_2S связаны с термодинамическими следующими соотношениями:

$$pK'_1 = pK_1 - 0,4 \sqrt{\mu} \quad [254],$$

$$pK'_2 = pK_2 - 1,5 \sqrt{\mu} - 0,16(t - 20^\circ C) \quad [255],$$

где μ — ионная сила раствора.

Изменения величины pK'_1 с увеличением концентрации солей при 5 и 25°C для растворов NaCl и морской воды показаны на рис. 4.1.

Состояние сероводородной кислоты в растворах в значительной мере определяется величиной pH. Расчет форм сероводорода в зависимости от величины pH был предложен В.М. Левченко [256] для минеральных вод. Например, содержание молекулярного H_2S , согласно этому методу расчета, вычисляется по формуле

$$[H_2S] = \Sigma H_2S \frac{a_{H^+}^2}{a_{H^+}^2 + a_{H^+} \cdot K_1/\gamma_{HS^-} + K_1 \cdot K_2/\gamma_{S^{2-}}}$$

где $[H_2S]$ — молярная концентрация недиссоциированного H_2S ; ΣH_2S — сумма форм сероводорода, моль/л; a_{H^+} — активность водородных ионов, моль/л; K_1, K_2 — термодинамические константы ионизации H_2S ; $\gamma_{HS^-}, \gamma_{S^{2-}}$ — коэффициенты активности гидросульфид- и сульфид-ионов в растворе.

Ввиду крайне малого значения третьего слагаемого в знаменателе им можно пренебречь. Кроме того, формулы значительно упрощаются при использовании кажущихся констант ионизации H_2S ($K'_1 = K_1/\gamma_{HS^-}$; $K'_2 = K_2/\gamma_{S^{2-}}$). Учитывая, что $a_{H^+} = 10^{-pH}$, формулы для определения отдельных форм H_2S приобретают следующий вид:

$$[H_2S] = \Sigma H_2S \frac{10^{-pH}}{10^{-pH} + K'_1},$$

$$[HS^-] = \Sigma H_2S \frac{K'_1}{10^{-pH} + K'_1},$$

$$[S^{2-}] = \Sigma H_2S \frac{K'_1 \cdot K'_2}{10^{-pH}(10^{-pH} + K'_1)}.$$

Таким образом, соотношение отдельных форм сероводорода в растворе при данной температуре определяется величиной pH, кажущимися константами ионизации (а, следовательно, и минерализацией) и термодинамическими константами.

В применении к морским условиям с локальными изменениями величин pH в восстановительной среде от 7,6 до 8,2 содержание иона S^{2-} пренебрежимо мало (из-за низкого значения $K'_2 \approx 10^{-12} \div 10^{-13}$), и основными формами H_2S в морской воде и иловых водах осадков будут молекулярный H_2S и гидросульфид-ион, т.е. $\Sigma H_2S = [H_2S] + [HS^-]$.

Впервые расчет форм сероводорода для условий воды сероводородной зоны и иловых вод осадков этой зоны был выполнен нами

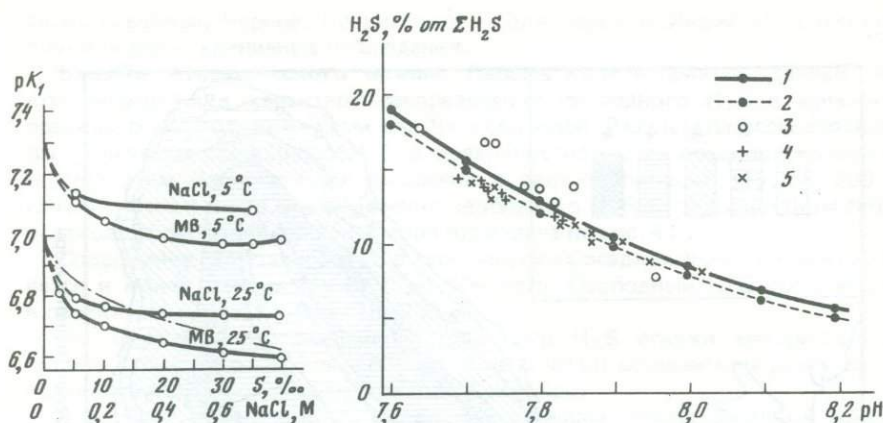


Рис. 4.1. Изменение pK_1 сероводородной кислоты с увеличением ионной силы при различных температурах для растворов NaCl и морской воды (МВ) [248], штрихпунктиром показана зависимость для морской воды по [247]

Рис. 4.2. Изменение доли молекулярного H_2S в воде и иловых водах Черного моря в зависимости от величины pH
 1 — И.И. Волков [257] ($S = 18\text{‰}$, $t = 9^\circ\text{C}$); 2 — И.И. Волков [257] ($S = 22\text{‰}$, $t = 9^\circ\text{C}$); 3 — Б.А. Скопинцев [9]; 4, 5 — В.А. Жоров и др. [249]; 4 — при босфорский район; 5 — среднее для восточной части моря

[257], исходя из величины первой термодинамической константы H_2S и ее зависимости от температуры (для 9°C), взятых из работы Ф.И. Головина [250], и коэффициентов активности ионов HS^- , рассчитанных для солёности 18 и 22‰ . Результаты этого расчета приведены на рис. 4.2. Впоследствии эти результаты были подтверждены данными Б.А. Скопинцева [9] и В.А. Жорова и др. [249], применивших более поздние данные по константам ионизации H_2S . В справочном руководстве по морской воде ([170], с. 150) приведен расчет $[H_2S]$ в % от ΣH_2S для океанской воды с солёностью 34‰ при 5°C , по данным М. Гольдхабера и И. Каплана [247]. Результаты расчета практически совпадают с нашими данными для солёности 18‰ .

Исходя из результатов, полученных расчетным путем разными авторами, можно заключить, что в воде и иловых водах осадков морей и океанов основной формой сероводорода является ион HS^- , который в зависимости от pH составляет 81–95% от ΣH_2S , молекулярный H_2S представляет только 5–19% общего определяемого сероводорода. Что касается сульфид-иона (S^{2-}), то, по данным разных авторов, в зависимости от принимаемых величин K_2 он составляет $\sim 10^{-3} \div 10^{-4}$ % от общего сероводорода.

4.2. Распределение свободного сероводорода

Присутствие свободного H_2S качественно фиксируется по запаху и отмечается во многих опубликованных геохимических и литологических исследованиях осадков морей и прибрежной зоны океана. Значительно меньше сведений о его количественном определении и о характере распределения в толще отложений. Такого рода данные имеются для осадков Тихого океана, для Атлантического океана и морей его бассейна (Балтий-

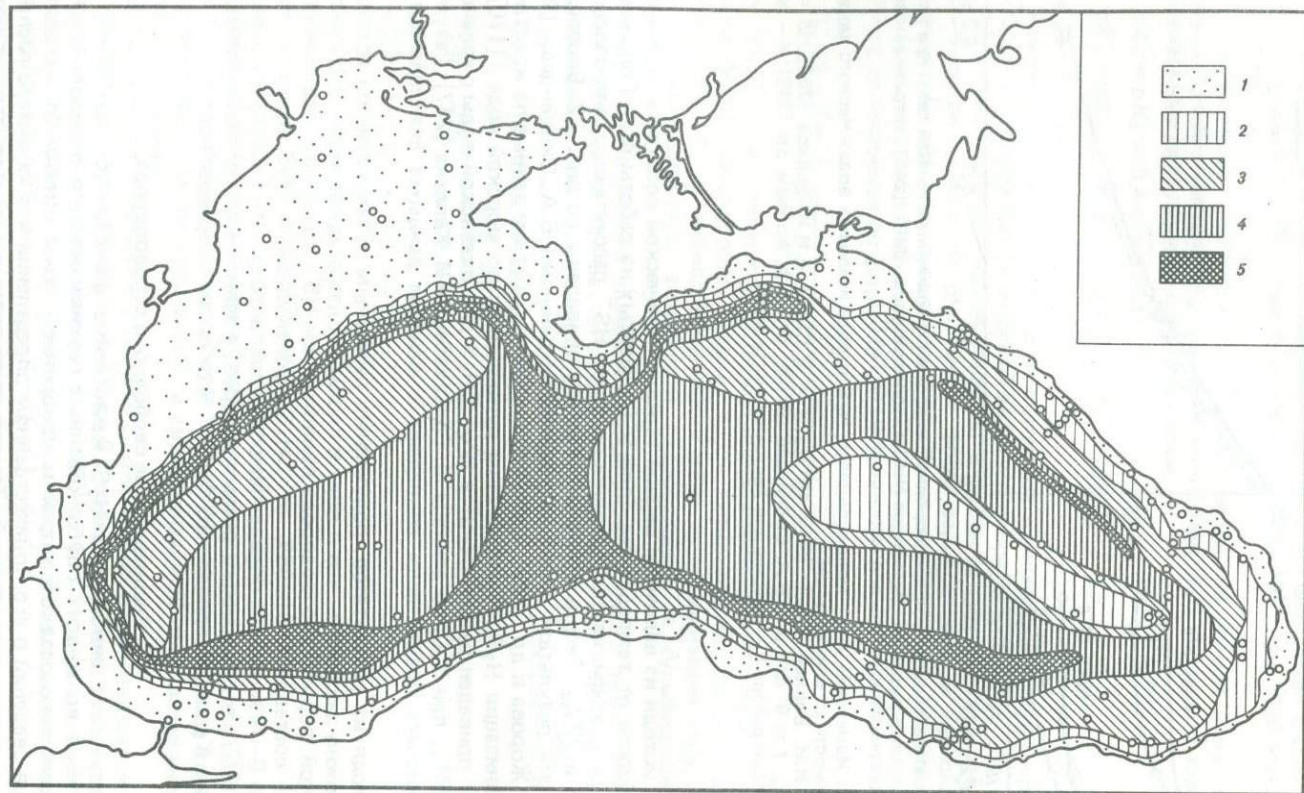


Рис. 4.3. Схематическая карта распределения свободного H_2S в поверхностном слое Черного моря
 Концентрация H_2S , мг/л: 1 — 0; 2 — < 3; 3 — 3-8; 4 — 8-12; 5 — > 12

ское, Северное, Черное, Средиземное). Для осадков Индийского океана опубликованы единичные наблюдения.

Бассейн Атлантического океана. Первые количественные данные по концентрациям и характеру распределения свободного H_2S в морских осадках были получены нами для Черного моря. Результаты исследования распределения свободного H_2S в поверхностном слое осадков сероводородной зоны Черного моря изложены в ряде публикаций [15, 258–260]. Схематическая карта распределения свободного H_2S в поверхностном слое осадков сероводородной зоны моря приведена на рис. 4.3.

Содержание свободного H_2S в черноморских осадках значительно колеблется и может изменяться от 0 до 104 мг/л. Свободный H_2S появляется в осадках начиная с глубин 175–200 м.

По характеру распределения свободного H_2S осадки материкового склона (глубина от 200 до 1500 м) можно четко разделить на два типа — осадки крутых и пологих материковых склонов.

В осадках, приуроченных к пологим склонам (северо-западный район моря и часть северо-восточного — против Керченского пролива), свободный сероводород появляется на глубине ~175 м (а, возможно, и на меньшей), и количество его очень быстро растет с увеличением глубины, так что максимальные концентрации (20–100 мг/л) относятся к осадкам с глубин 200–400 м и создают полосу повышенных содержаний свободного H_2S в осадках пологого материкового склона. С увеличением глубины содержание свободного сероводорода в осадках довольно резко падает и на глубинах 500–600 м составляет уже только 5,0–7,0 мг/л. Начиная с ~800 м в осадках вновь увеличивается его концентрация и составляет на глубине 2000 м 8,0–12,0 мг/л.

Совершенно другая картина наблюдается в распределении свободного H_2S в осадках, приуроченных к крутым склонам (Кавказское и Анатолийское побережья). Здесь обычно осадки на глубинах 200–500 м (а иногда и 800–900 м) представлены черными глинистыми илами, как правило, почти не содержащими сероводорода. Содержание свободного H_2S в этих осадках колеблется от 0,0 до 2,0 мг/л. Максимальные содержания сероводорода приурочены к глубинам 1200–1500 м, иногда опускаются до 1800–2000 м и составляют 8,0–48,0 мг/л. С увеличением глубины ближе к ложу моря содержание свободного сероводорода постепенно выравнивается до 8,0–12,0 мг/л. Таким образом, максимальные концентрации сероводорода в осадках, приуроченных к крутым материковым склонам, располагаются в местах выполаживания, у подножья склонов и также образуют полосу повышенных содержаний, которая, однако, прослеживается не так ясно, как у пологих склонов, и не везде.

Содержание свободного сероводорода в глубоководных осадках ложа моря (глубины > 1500 м) довольно стабильно и колеблется от 8,0 до 12,0 мг/л, за исключением осадков, приуроченных к зоне раздела халистатических областей, имеющих повышенные содержания H_2S (~20 мг/л). Другим исключением в этом отношении являются осадки центрального района восточной части моря, где содержание свободного H_2S резко понижено и составляет 1,0–3,0 мг/л.

На рис. 4.3 видно, что распределение свободного H_2S в восточной и западной половинах моря различно. Область максимальных содержаний охватывает западную часть моря резко выраженным кольцом, а центральная часть западной половины имеет содержания H_2S от 8 до 12 мг/л. В восточной половине моря кольцо максимальных содержаний прослеживается не везде, а центральную часть занимают осадки, имеющие резко пониженные содержания свободного H_2S (1–3 мг/л).

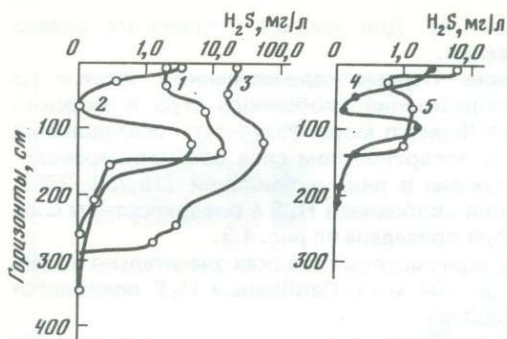


Рис. 4.4. Распределение свободного H_2S по вертикали глубоководных осадков сероводородной зоны Черного моря
Станции: 1 — 4751; 2 — 4740; 3 — 421; 4 — 4745; 5 — 420

Причину этого явления нужно искать в распределении ОВ, точнее, в разном качестве ОВ, попадающего в центральные районы восточной и западной частей моря. Поскольку область максимальных содержаний сероводорода охватывает сероводородную зону моря кольцом по периферии, то, возможно, немалую роль в приносе свежего ОВ в эту область играет величина площади, занимаемой прибрежной кислородной зоной, примыкающей к данному району сероводородной зоны. Эта зона с нормальным кислородным режимом, с богатой органической жизнью может служить своего рода питающей провинцией, доставляющей относительно свежее органическое вещество в прилегающие к ней районы сероводородной зоны. В этом отношении западная и восточная части Черного моря действительно находятся в неравном положении — к западной части сероводородной зоны моря с северо-запада примыкает огромный район мелководья, целиком находящийся в кислородной зоне. Возможно, влиянием этого района малых глубин и существующей в Черном море схемой течений может быть объяснено наблюдаемое различие в распределении свободного H_2S между западной и восточной частями моря.

Правильность этих положений подтверждена исследованиями Ю.И. Сорокина [73, 78, 261], показавшего, что максимальная интенсивность бактериального образования H_2S в поверхностном слое осадков (по опытам с меченой ^{35}S) совпадает с повышенной биопродуктивностью вод моря. На карте зоны повышенной биопродуктивности вод, максимальной интенсивности бактериальной сульфатредукции, по Ю.И. Сорокину, совпадают

Таблица 4.2
Средние содержания свободного H_2S в воде и верхнем слое осадков Черного моря на разных глубинах

Глубина, м	Осадки [15]		Вода [9]
	число определений	H_2S , мг/л	H_2S , мг/л
200—500	17	13,03	0,83—5,02
500—1000	14	3,35	5,02—8,48
1000—1500	10	10,04	8,48—9,56
>1500	18* ¹	9,74	9,56—9,60
	23* ²	8,22	

*¹ Без учета станций в центральной области восточной части моря (область минимума H_2S).

*² С учетом этих станций.

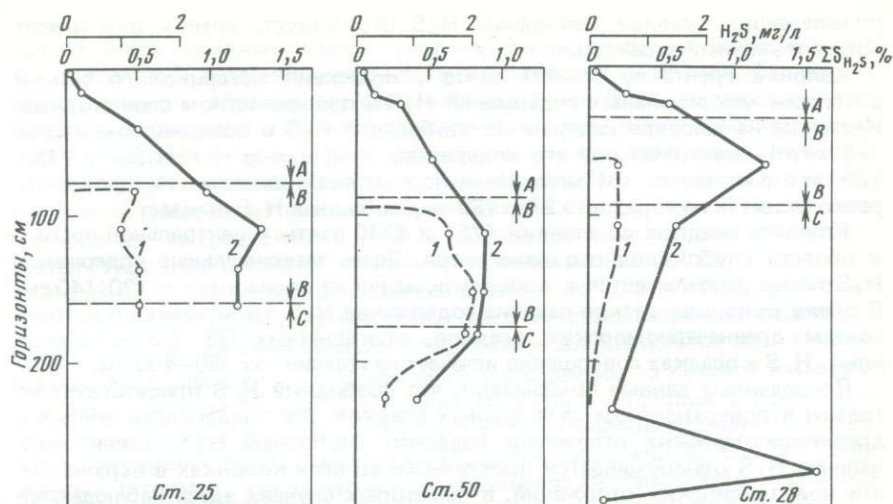


Рис. 4.5. Распределение свободного H_2S (1) и ΣS_{H_2S} (2) (% на сухое вещество) по вертикали отложений кислородной зоны Черного моря
Отложения: А — современные, В — древнечерноморские, С — новозевксинские

с нашими зонами повышенных и максимальных содержаний свободного H_2S в поверхностном слое осадков.

В свое время данные по концентрации H_2S и характеру его распределения на площади дна сероводородной зоны позволили достаточно определенно заключить, что основным источником сероводорода в водной толще Черного моря является поверхностный слой осадков, где наиболее интенсивно проходят процессы бактериального восстановления сульфатов [15, 258]. Содержание свободного H_2S в осадках на соответствующих глубинах превышает содержание в воде (табл. 4.2). Исключением является сравнительно узкая полоса глубин 500–1000 м на материковом склоне.

Ю.И. Сорокин [78] установил, что зоны повышенной интенсивности сульфатредукции располагаются: одна — в воде верхней части сероводородной зоны моря ниже контакта с кислородной зоной, вторая — на дне, на границе раздела вода—осадок. Изучение изотопного состава серы сероводорода в воде и соединений серы в осадках, проведенные А.П. Виноградовым с сотр. [262], показали значительное обогащение восстановленных форм серы изотопом ^{32}S и позволили однозначно решить вопрос о происхождении сероводорода в Черном море в пользу процесса бактериальной сульфатредукции.

Распределение свободного H_2S по вертикали осадков Черного моря было изучено в глубоководной (сероводородная зона) и мелководной (кислородная зона) областях моря [258, 263, 264].

На рис. 4.4 показано распределение H_2S в колонках глубоководных осадков сероводородной зоны моря.

Колонки отложений со станций 420 и 4745 взяты в области материкового склона Кавказского побережья. Как установлено [15], поверхностные слои осадков материкового склона в этом районе содержат пониженные количества H_2S . Наибольшие содержания H_2S относятся к поверхностным горизонтам осадков. H_2S присутствует до горизонта ~ 150 –200 см, в

нижележащих осадках свободный H_2S отсутствует, хотя и они имеют восстановленный характер.

Колонка грунта со ст. 421 взята у подножия материкового склона в области максимальных содержаний H_2S в поверхностном слое осадков. Несмотря на высокое содержание свободного H_2S в поверхностном слое (23 мг/л), максимальное его содержание приурочено к горизонту 115–120 см и составляет ~61 мг/л. Ниже по колонке количество H_2S довольно резко падает, а на горизонте 275–280 см свободный H_2S исчезает.

Колонки осадков со станций 4751 и 4740 взяты в центральной части — в области глубоководного ложа моря. Здесь максимальные содержания H_2S также располагаются в толще отложений на горизонтах ~120–140 см. В обеих колонках резкое падение содержания H_2S привязывается к горизонтам древнечерноморских осадков, обогащенных ОВ (сапропелевые илы). H_2S в осадках совершенно исчезает на горизонтах 350–400 см.

Приведенные данные показывают, что свободный H_2S присутствует не только в поверхностном слое донных осадков. Вся толща современных и древнечерноморских отложений содержит свободный H_2S . Более того, наличие H_2S обнаруживается практически во всех колонках в верхней части новозвксинских отложений, в некоторых случаях здесь наблюдаются относительно высокие концентрации H_2S (до 5 мг/л).

Распределение H_2S по вертикали отложений указывает на то, что процессы образования его не заканчиваются в поверхностном слое. Несомненно, в некоторых случаях H_2S может частично попадать в глубь отложений вследствие диффузии из поверхностных слоев, причем диффузионный процесс в какой-то мере должен сглаживать существующую неоднородность в распределении свободного H_2S . Наблюдаемый же нами характер распределения H_2S по вертикали осадков указывает, что на миграцию в данном случае накладывается более интенсивно идущий в толще отложений процесс образования H_2S .

Распределение свободного H_2S в мелководных осадках кислородной зоны моря (глубина 80–120 м) изучено на примере трех колонок, отобранных в Каламитском заливе в пределах поля железо-марганцевых конкреций [264, 265]. На рис. 4.5 распределение свободного H_2S сопоставлено с изменениями по колонке содержания суммы восстановленных форм серы. Как видно из рисунка, свободный H_2S появляется в древнечерноморских отложениях, в нижележащих новозвксинских его концентрации уменьшаются до нуля вблизи диагенетического гидротроилитового слоя, что наблюдается и в осадках сероводородной зоны моря [213, 266]. В описываемых колонках абсолютные содержания H_2S невелики, не превышают 2 мг/л. В других районах моря, например у мыса Чауда, свободный H_2S появляется в подповерхностных горизонтах современных отложений и его содержание может достигать 20–25 мг/л.

Несмотря на разный уровень содержаний свободного H_2S в изученных колонках, характер его распределения по вертикали осадков указывает, что сульфатредуцирующий восстановительный процесс не ограничивается только верхним 10–20 см слоем отложений, как это следует из данных Ю.И. Сорокина [78, 267]. Восстановление сульфатов происходит во всем слое голоценовых (современные+древнечерноморские) отложений, об этом свидетельствует и характер распределения SO_4^{2-} , и изменение отношения $SO_4^{2-}/СГ$ по вертикали [188, 190]. Интенсивность восстановления в подповерхностных горизонтах, может быть даже значительно, уменьшается, но процесс не прекращается полностью.

Общим для всех осадков Черного моря является отсутствие свободного H_2S в доголоценовых (новозвксинских) осадках. Эти отложения со значи-

тельно более низкими концентрациями сероводорода и более высокими скоростями осадконакопления также являются восстановленными, но продуктивность образования сероводорода в них была несравнимо ниже. Природа свободного H_2S , наблюдаемого в верхней пачке новозвксинских осадков, связана с миграцией из перекрывающих древнечерноморских отложений, так же как повышенное против нормального для новозвксинских отложений содержание суммы восстановленных форм серы. Граница проникновения миграционного H_2S в новозвксинские отложения маркируется "гидротроилитовым" прослоем (прослоями) [213, 266].

Известно широкое распространение свободного H_2S в толще пелитовых илов Азовского моря. В летнее время при отсутствии ветрового перемешивания вод и ослаблении аэрации поверхности дна придонные слои сравнительно часто заражаются сероводородом, выходящим из осадков в наддонную воду. Другой причиной создания анаэробных условий в придонной воде может быть взмучивание верхнего слоя сильновосстановленных осадков, содержащих много лабильного OB и восстановленную серу, в период сильных штормов, что приводит к исчерпанию растворенного кислорода в нижних слоях вод моря.

Присутствие свободного H_2S не типично для осадков открытой части Средиземного моря. Однако отмечены случаи качественного наличия свободного H_2S в отдельных колонках [268].

Геохимические обстановки в позднечетвертичных осадках Балтийского и Черного морей имеют много сходных черт. Голоценовые отложения Балтийского моря также характеризуются повышенным содержанием OB , подстилаются позднеледниковыми и затем ленточными глинами с низкими концентрациями OB . Голоценовые отложения моря имеют ярко выраженный восстановительный характер — высокое содержание восстановленной серы и присутствие свободного H_2S . Количественные данные о содержании H_2S в иловых водах осадков, однако, немногочисленны.

Первые сведения о содержании и характере распределения свободного H_2S в осадках приводятся для Кильского залива в работе М. Хартмана и Г. Нильсена [184]. Распределение H_2S изучено в верхнем слое отложений (30–40 см) в четырех кернах, взятых на глубинах от 19 до 26 м (рис. 4.6). В трех кернах свободный H_2S появляется в подповерхностных горизонтах с 1,5–12 см, в одном (ст. 2092) присутствует уже в поверхностном слое 0–1,5 см. По вертикали содержание H_2S в этих небольших кернах вниз увеличивается, достигая максимума в одном из кернов 84,8 мг/л (ст. 2092). Из рис. 4.6 видно, что, несмотря на близкое расположение отобранных проб, уровни содержания H_2S и даже характер его распределения заметно различны. По данным авторов, вниз по длине кернов происходит утяжеление изотопного состава свободного H_2S и сульфатов иловой воды (см. рис. 3.6).

Количественные данные по распределению свободного сероводорода недавно получены нами для осадков района Готландской впадины [269, 270]. По имеющимся у нас данным, современные отложения изучаемого района значительно обогащены OB . Содержание C_{org} в голоценовых терригенных пелитовых илах изменяется от 1,6 до 7,65%, составляя в среднем 3,55%. Подстилающие позднеледниковые глины, наоборот, бедны OB , содержание C_{org} в них в среднем равно 0,44% при колебаниях от 0,24 до 0,75%.

Независимо от глубины моря и местоположения современные донные осадки Балтийского моря в этом районе почти повсеместно содержат свободный H_2S . В поверхностном слое (0–1, 0–2 см) свободный H_2S отсутствует только в песчаных осадках и в черных глинистых илах. На

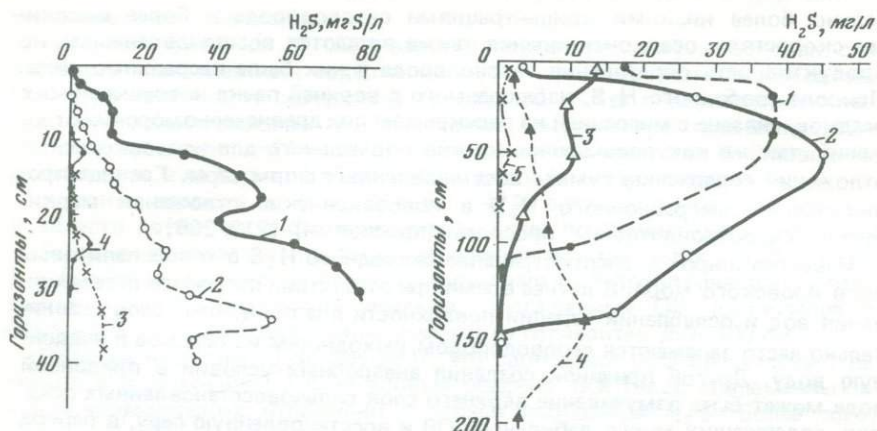


Рис. 4.6. Распределение свободного H_2S в осадках Кильского залива (по данным [184])

Станции: 1 – 2092; 2 – 2094; 3 – 2091; 4 – 2096;

Рис. 4.7. Распределение свободного H_2S в осадках района Готландской впадины

Станции: 1 – 3171; 2 – 3172; 3 – 3164; 4 – 3161; 5 – 3168

Других изученных станциях уже в поверхностных осадках концентрация H_2S составляет 1,52–24,7 мг/л.

Свободный H_2S содержится во всей толще голоценовых осадков (рис. 4.7). По вертикали колонок его содержание в большинстве случаев книзу увеличивается, проходит через максимум и затем уменьшается. Однако в колонке ст. 3164 максимальное содержание H_2S наблюдается в поверхностном слое, книзу оно медленно уменьшается в пределах мощности современных отложений. Минимальная концентрация H_2S , как видно из рисунка, наблюдается в осадках ст. 3168 ($< 0,1 \pm 1,4$ мг/л). Максимальные концентрации H_2S зафиксированы в толще осадков ст. 3172 (45,4 мг/л).

В колонках изученных осадков района Готландской впадины небольшое количество свободного H_2S иногда обнаруживается в верхней части позднеледниковых глин, если последние сверху перекрыты значительным слоем современных пелитовых илов. Содержание H_2S в позднеледниковых глинах невелико, не более 1 мг/л, а чаще $< 0,1$ мг/л. Видимо, этот свободный H_2S является миграционным, проникшим в результате диффузии из расположенных выше современных отложений. Аналогичная ситуация наблюдается в осадках Черного моря в слоях новозэксинских отложений, подстилающих древнечерноморские осадки.

Таким образом, содержание свободного H_2S в толще современных отложений (иногда и в поверхностном слое) Балтийского моря значительно и сопоставимо с имеющимися данными для Черного моря и его сероводородной зоны.

Сведения об осадках Северного моря ограничиваются фиордами побережья Дании [69,90]. Распределение свободного H_2S в современных отложениях Лимфиорда изучено до горизонта 1,5 м от поверхности дна. По имеющимся данным, свободной H_2S появляется в подповерхностных осадках (1–5 см), концентрации его более или менее быстро нарастают в глубь осадков и либо стабилизируются, либо, пройдя через максимум, ниже 60–70 см уменьшаются (см. рис. 3.1, ст. 3). Максимальные концентрации

Рис. 4.8. Свободный H_2S в осадках трех станций площади FOAM (пролив Лонг-Айленд) [160]

свободного H_2S достаточно высоки и достигают $\sim 3,5$ мМ (~ 120 мг/л), в осадках других станций Лимфиорда содержание ниже — 20–30 мг/л.

Распределение свободного H_2S в осадках восточной окраины Атлантического океана изучено на примере станций в проливе Лонг-Айленд [160]. Исследованные алевроито-глинистые осадки с глубины ~ 9 м обогащены ОВ, имеют в толще ярко выраженные восстановительные условия. На поверхности располагается тонкий (1–3 см) слой окисленного бурого ила. Распределение свободного H_2S в трех колонках этого района показано на рис. 4.8. Как видно из рисунка, свободный H_2S появляется в осадках с горизонтов 8–15 см, и вниз по колонкам его содержание растет. Максимальные концентрации в одной из колонок достигают 4,6–4,7 мМ, что соответствует 156–160 мг/л. Осадки этого района обогащения соединениями восстановленной серы (см. рис. 3.1, ст. 20С).

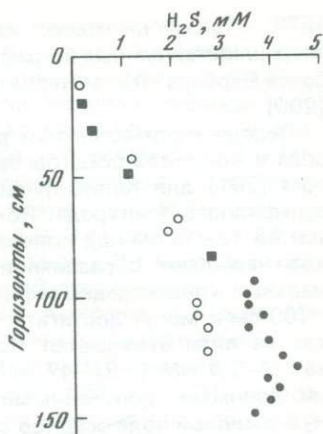
Количественные данные по распределению свободного H_2S в осадках открытых частей Атлантического океана практически отсутствуют. Как уже упоминалось выше (см. главу 3), в работе М. Хартмана с соавт. [116] приводятся данные для одной из колонок, полученной на склоне Северо-Западной Африки, где свободный H_2S был обнаружен в микрограммовых количествах. В то же время имеется множество указаний и свидетельств присутствия свободного H_2S на Африканском шельфе, и в частности в осадках апвеллинга у залива Уолфишбей.

Бассейн Тихого океана. Впервые данные по распределению свободного H_2S в осадках бассейна Тихого океана были опубликованы Э.А. Остроумовым [271] для Охотского моря (см. ниже, рис. 6.2). Они имели главным образом качественный характер, так как применяемая методика (отгонка в токе CO_2), как оказалось впоследствии, давала завышенные результаты. Тем не менее составленная автором схематическая карта обнаружения свободного H_2S в осадках моря представляет несомненный интерес.

В Охотском море свободный H_2S обнаруживается в осадках континентального склона и подножия, т.е. в областях максимальных скоростей осадконакопления и повышенных концентраций ОВ, как это показано П.Л. Беруковым [272]. Таким образом, осадки, содержащие сероводород, охватывают центральную область моря кольцом аналогично тому, как в Черном море распределена зона максимальных содержаний H_2S .

Осадки Охотского моря на поверхности имеют окисленный слой, мощность которого изменяется от 1 до 12 см. Появление свободного H_2S отмечается с горизонтов 5–50 см под поверхностью дна. В достаточно длинных колонках можно отметить увеличение содержания H_2S с глубиной и последующее уменьшение после прохождения через максимум. По направлению к центральной области граница появления H_2S смещается в горизонты до 1–1,5 м, а абсолютные концентрации его уменьшаются.

В первых экспедициях НИС "Витязь" в северо-западную часть Тихого океана было отмечено (качественно) присутствие свободного H_2S в толще осадков Алеутского и Курило-Камчатского глубоководных желобов



[273]. Также не имеют количественного характера из-за методических погрешностей данные по распределению свободного H_2S в осадках впадины Санта-Барбара на материковом склоне Калифорнийского полуострова [200].

Первые количественные данные по распределению свободного сероводорода в колонках осадков бассейна Тихого океана были получены Р. Бернером [201] для Калифорнийского залива с применением ион-селективного сульфидного электрода. Показано, что H_2S появляется в осадках с горизонтов 12–40 см под поверхностью дна и концентрации его в глубину осадков нарастают с различной интенсивностью в разных колонках. Максимальные концентрации зафиксированы в некоторых колонках на горизонте ~100 см и могут достигать ~240±270 мг/л H_2S (7–8 мМ). В двух колонках из пяти отмечаются значительно меньшие концентрации H_2S , порядка 1,2–1,4 мМ (~37–47 мг/л). Последние результаты согласуются с нашими данными, полученными позже [145] (максимальные концентрации H_2S в иловой воде осадков составляли около 30 мг/л).

Примером характера распределения H_2S может служить ст. 664 (см. рис. 3.3). В то же время в ряде колонок Калифорнийского залива содержание H_2S не поднималось выше 0,1 мг/л по всей длине (см. ниже рис. 4.11, ст. 663). В изученных нами колонках свободный H_2S , как и в колонках, исследованных Р. Бернером, появлялся с горизонтов 20–70 см под поверхностью дна.

В литературе имеются сведения о распределении свободного H_2S в заливе Саанич, имеющего характер фиорда (юго-восточная часть о-ва Ванкувер) [185, 244]. Средняя глубина фиорда ~200 м, в устьевой части имеется порог с глубинами ~70 м. Скорость осадконакопления ~4 мм/год [274], по более поздним данным, составляет на поверхности раздела вода–осадки 2 см/год, а после уплотнения в верхнем (0–20 см) слое – 1 см/год [244]. Осадки залива значительно обогащены OB (2–6% C_{org}).

Содержание свободного H_2S , по данным А. Ниссенбаума с сотр. [185], изменяется в осадках (верхние 2 м) от следовых и даже нулевых значений до 5,0–5,3 мМ (170–171 мг/л). По данным Дж. Муррея с сотр. [244], содержание свободного H_2S в пробах иловой воды, полученной *in situ*, еще выше и достигает на горизонте 15 см ниже поверхности дна 10 мМ (340 мг/л). Это максимальное содержание свободного сероводорода, зафиксированное в морских осадках. Для осадков залива Саанич характерны также максимальные градиенты уменьшения сульфатов и увеличения H_2S , наблюдаемые в вертикальном разрезе морских осадков. Пересчет данных, приводимых авторами, дает для сульфатов величину градиента $(dc_{сульфат}/dx)_0 \sim 3,4$ мМ/см, а для свободного H_2S $(dc_{H_2S}/dx)_0 = 0,7 \div 1,0$ мМ/см).

В открытых частях Тихого океана распределение свободного H_2S изучалось на примере трех профилей осадков от шельфа в пелагическую область.

На первом профиле, от берегов Японии в центральную часть Северо-Западной котловины, свободный H_2S обнаружен в осадках верхней части континентального склона, в осадках склона и дна Японского желоба [147]. Присутствие свободного H_2S характерно для терригенных глинистых с примесью алеврита осадков. Для отложений с меньшим содержанием OB , более грубых по механическому составу, легко в силу этого промываемых и вентилируемых, присутствие свободного H_2S не отмечено. Свободный H_2S появляется в толще отложений в разных станциях на различных горизонтах: от 15 до 170 см под поверхностью дна. По мере удаления станций, где обнаружен H_2S , от берега и увеличения глубины кон-

центрации H_2S сначала возрастают, а затем начинают убывать. Наиболее высокое содержание свободного H_2S в осадках Японского профиля (ст. 6160, глубина 1300 м) > 150 мг/л, это максимальное значение для осадков открытого океана. По вертикали колонок распределение H_2S в общем всюду одинаково: возрастание до максимальных значений и последующее уменьшение. Примером характера распределения H_2S (а также SO_4^{2-} и ΣS_{H_2S}) в колонках осадков Японского профиля может быть ст. 6162 (см. рис. 3.3). Осадки Японского желоба (ст. 6163, глубина 7430 м, см. ниже рис. 4.12) содержат свободный H_2S с горизонта ~ 150 м, но количество его не превышает по всей длине колонки 0,1 мг/л. За пределами желоба в сторону открытого океана H_2S не обнаруживается.

Второй профиль выполнен от побережья Мексики (у мыса Матлан) в открытый океан [145]. В прибрежных биогенно-терригенных осадках профиля содержание свободного H_2S изменяется по колонкам от $< 0,1$ до 26 мг/л (для примера см. ст. 668, рис. 3.3). Распределение по вертикали осадков подчиняется уже отмеченным закономерностям. H_2S появляется в осадках с горизонтов 20–50 см, сначала концентрация его увеличивается вниз по колонкам, проходит через максимум и ниже уменьшается. В толще восстановленных гемипелагических осадков свободный H_2S отсутствует.

В осадках третьего профиля, выполненного в области Перуанского апвеллинга, свободный H_2S присутствует на шельфе, склоне и дне Перуанского желоба [194], появляется в осадках на горизонте 10–60 см на различных станциях и присутствует ниже до конца колонок, однако количество его невелико и во всех изученных колонках не превышает 0,1 мг/л. Изученный нами профиль начинается от внешнего края шельфа (глубина 200 м). Можно полагать, что в области шельфа этого района на меньших глубинах и при более высоких скоростях осадконакопления содержание свободного H_2S в осадках может быть значительно выше.

Для бассейна Индийского океана данные о присутствии свободного H_2S в осадках весьма ограничены. Имеются лишь указания на появление H_2S в осадках отдельных колонок Сомалийской котловины и Аравийского моря [133, 275]. Содержание его ни в одной из исследованных проб не превышало 0,1 мг/л.

Отмечалось (см. главу 3), что появление и увеличение вниз по вертикали колонок свободного H_2S не находит однозначного отражения в поведении сульфатов, т.е. не всегда сопровождается уменьшением их содержания в иловой воде. Однако мы не знаем случая, чтобы уменьшение сульфатов в иловой воде не сопровождалось появлением свободного H_2S . Теоретически можно представить условия, в которых можно было бы наблюдать исчерпание сульфатов в иловых водах осадков за счет бактериальной сульфатредукции без появления свободного H_2S . Этим условиям отвечали бы осадки с высоким содержанием реакционноспособных форм железа, чтобы связать весь образующийся H_2S в месте его генерации. В действительности эти условия при нормальном ходе осадконакопления не реализуются. В приконтинентальной зоне океана в осадках, обогащенных ОВ, ресурс реакционноспособного железа ограничен и недостаточен для связывания всего образующегося сероводорода.

По-видимому, как и величины градиента сульфатов в иловой воде, абсолютные концентрации свободного H_2S и величины его градиента в осадках прямо зависят от абсолютной скорости осадконакопления. Попытки сопоставления максимальных концентраций свободного H_2S в осадках с абсолютными скоростями осадконакопления, по данным М. Гольдхабера с соавт. [160], как будто бы подтверждают этот тезис.

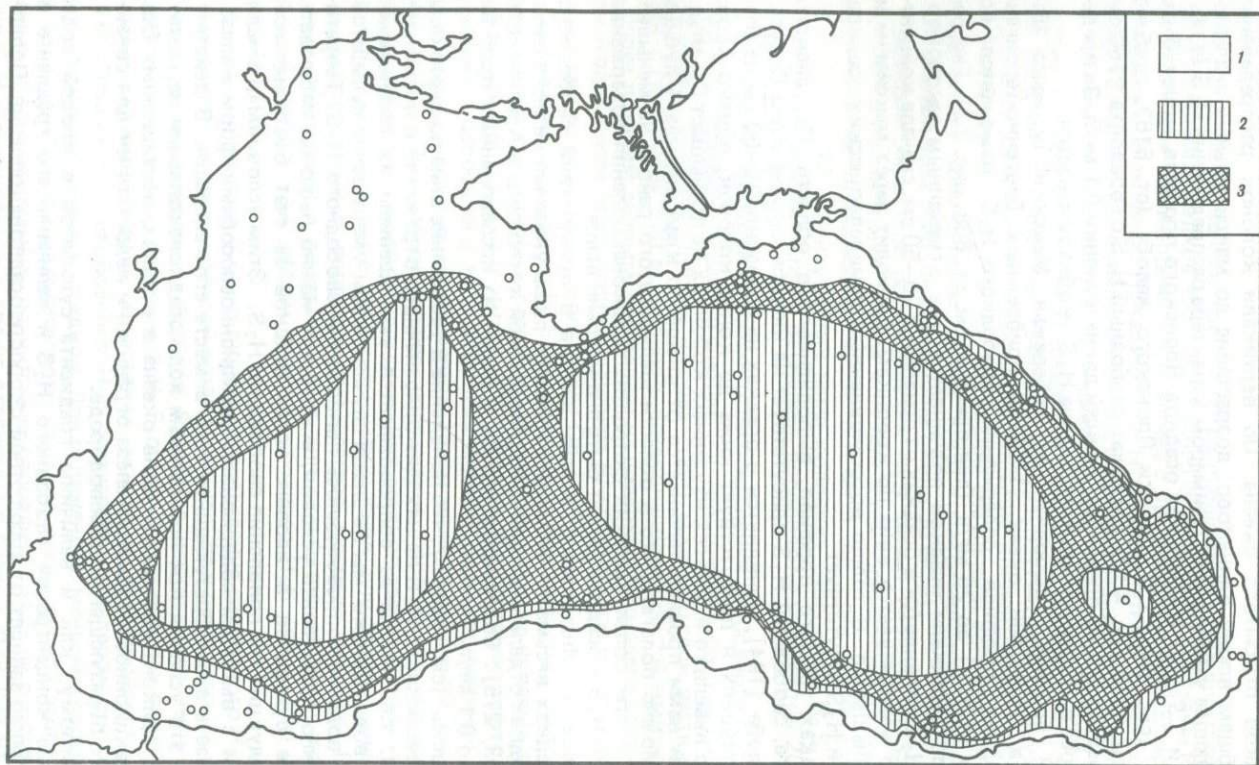


Рис. 4.9. Распределение тиосульфатов в иловых водах осадков Черного моря, мг S₂O₃²⁻/л
1 - <1,0; 2 - 1,0-4,0; 3 - >4,0

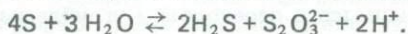
В большинстве изученных осадков морей и океанов наблюдается сходный характер распределения свободного H_2S в толще отложений. Свободный H_2S появляется в подповерхностных горизонтах как результат связывания всего доступного реакционноспособного железа, содержание его вниз по колонкам возрастает, проходит через максимум и далее уменьшается в глубину (иногда до полного исчезновения). Однако зафиксированы случаи присутствия свободного H_2S в глубоких горизонтах кернов глубоководного бурения. По устному сообщению И.О. Мурдмаа, наличие свободного H_2S отмечено (по запаху) на горизонте 250 м керна, полученного в районе Курило-Камчатского желоба, а по наблюдениям Ф. Мангейма, в кернах континентального склона восточного побережья США свободный H_2S присутствовал на горизонтах до 500 м. Количественные данные по свободному H_2S в кернах глубоководного бурения отсутствуют.

В иловых водах осадков с высокими скоростями осадконакопления, в которых наблюдается и градиент уменьшения сульфатов, и градиент увеличения свободного H_2S с погружением в толщу отложений, существуют два противоположно направленных диффузионных потока: поток сульфатов от поверхности в глубь осадков и поток сероводорода из глубины к поверхности (см. подраздел 3.2).

4.3. Распределение тиосульфатов

Как показано в главе 1, тиосульфаты являются неизменным спутником процесса бактериальной сульфатредукции и бактериальных (и химических) процессов окисления сероводорода и сульфидов. Промежуточный характер степени окисления серы в тиосульфатах (атомы серы имеют заряды S^{6+} и S^{2-}) сказывается на содержании и характере распределения, так же как относительная устойчивость тиосульфатов в кислотно-щелочных условиях иловых вод с рН 7,0–8,2.

По-видимому, микробиологическое образование тиосульфатов при круговороте серы в осадках современных водоемов является основным. Тем не менее нельзя исключить как дополнительный источник гидролиз элементной серы в нейтральной и щелочной средах по реакции Е. Шербулье:



Как установлено [276, 277], осуществлению этой реакции способствует повышение температуры. Предположение о возможности образования некоторого количества тиосульфатов в иловых водах восстановленных осадков в результате гидролитического действия воды на элементную серу было сделано на применении к осадкам Черного моря [15, 246]. Это предположение находит в настоящее время подтверждение в обнаружении тиосульфатов в иловых водах микробиологически стерильных рудоносных осадков впадины Атлантис-II в Красном море [275].

Первые данные о концентрации и закономерностях распределения тиосульфатов в иловых водах осадков были получены нами совместно с Э.А. Остроумовым для Черного моря [15, 245, 246, 259, 260]. Изучены поверхностные пробы из осадков сероводородной зоны моря, а также подповерхностные горизонты вод осадков мелководной кислородной зоны. В результате была построена схематическая карта распределения тиосульфатов в иловой воде верхнего слоя осадков (рис. 4.9). Содержание тиосульфатов в поверхностных пробах изменяется от 0 до ~16 мг $S_2O_3^{2-}/л$ [15] в зависимости от глубины залегания, типов осадков и содержания свободного H_2S .

В области кислородной зоны моря на малых глубинах (до 200 м) содержание тиосульфатов в верхнем подповерхностном слое изменяется от 0 до 1,0 мг/л независимо от присутствия или отсутствия в пробе свободного H_2S .

В иловых водах осадков сероводородной зоны (на глубинах > 200 м) характер распределения $S_2O_3^{2-}$ в схематическом плане в общих чертах сходен с распределением свободного H_2S , что можно видеть из сравнения рис. 4.9. и 4.3. Как и у свободного H_2S , зона высоких (до максимальных) концентраций $S_2O_3^{2-}$ охватывает центральные глубоководные области западной и восточной халистаз кольцами. Максимальное содержание $S_2O_3^{2-}$ в поверхностных пробах 16,2 мг/л обнаружено в осадках с максимальным содержанием свободного H_2S (103,5 мг/л). Следует заметить, что именно в этой пробе нами была обнаружена концентрация SO_3^{2-} в иловой воде ~ 3 мг/л. Между содержанием свободного H_2S в осадках и концентрацией тиосульфатов имеется определенная зависимость. Вместе с тем отчетливой корреляции между содержанием свободного H_2S и $S_2O_3^{2-}$ не наблюдается.

Приуроченность зоны повышенных концентраций тиосульфатов к иловым водам осадков склона, где, как показано выше, наблюдается максимальная интенсивность бактериальной сульфатредукции, казалось бы, указывает, что $S_2O_3^{2-}$ в иловой воде образуется именно как промежуточный продукт восстановления сульфатов. Однако известно, что именно по склону происходит опускание поверхностных кислородсодержащих вод, обеспечивающих перемешивание верхних 1000 м водной толщи моря (по гипотезе В.А. Водяницкого [278]). Так что повышенные концентрации $S_2O_3^{2-}$ в иловых водах осадков склонов можно связать и с процессами окисления H_2S .

Ясность в этот вопрос вносят данные распределения $S_2O_3^{2-}$ по вертикали колонок глубоководных осадков сероводородной зоны Черного моря, где процессы окисления H_2S заведомо исключаются (рис. 4.10). Как можно видеть из рисунка, содержание $S_2O_3^{2-}$ (независимо от характера распределения H_2S) по вертикали отложений возрастает от современных к древнечерноморским отложениям, достигает там максимума (~ 100 мг/л) и затем медленно уменьшается с переходом и углублением в новозвксинские отложения, прослеживаясь в иловых водах до 5–8 м от поверхности дна. Примерно аналогичный характер распределения по вертикали имеют тиосульфаты и в других изученных колонках глубоководных осадков Черного моря. Данный характер распределения тиосульфатов достаточно определенно указывает, что они образуются в основном в ходе восстановления сульфатов, а не в результате окисления H_2S .

В иловых водах восстановленных осадков Средиземного моря, характеризующихся сравнительно слабыми процессами бактериальной сульфатредукции, распределение тиосульфатов было изучено в 4 колонках донных отложений [279]. Концентрация $S_2O_3^{2-}$ в иловых водах исследованных осадков изменяется от 0 до 2,4 мг/л, не показывая явных закономерностей в распределении по вертикали.

Данные по иловым водам открытой части Атлантического океана ограничены одной колонкой из Иберийской котловины, в которой содержание тиосульфатов изменяется от 0 до 3,2 мг/л [279]. Восстановленные осадки этого района не содержат свободного H_2S , характеризуются вялым процессом сульфатредукции и небольшим накоплением производных сероводорода в твердой фазе.

В бассейне Индийского океана распределение тиосульфатов в иловых водах изучалось на примере восстановленных осадков северо-западной

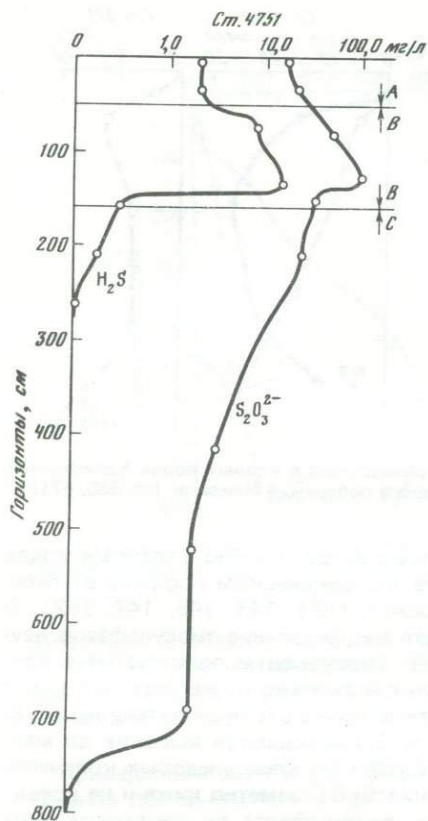
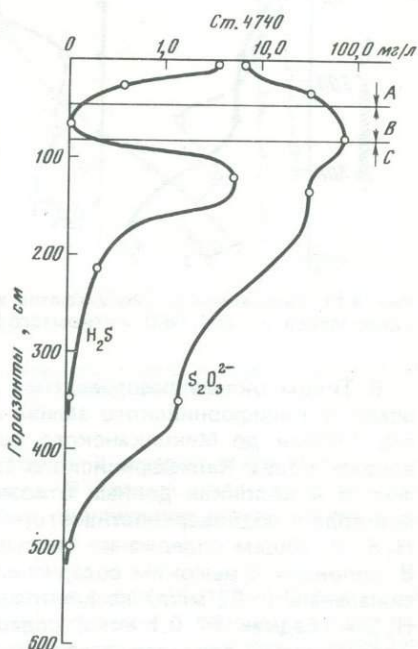


Рис. 4.10. Распределение тиосульфатов и сероводорода в иловых водах глубоководных осадков Черного моря
А, В, С — см. рис. 4.5



части (Аденский залив, Сомалийская котловина, Аравийское море). Все изученные осадки высококарбонатные, содержат мало OB и характеризуются слабым развитием сульфатредуцирующих процессов. В иловых водах осадков Аденского залива (одна колонка), Сомалийской котловины (три колонки) содержание тиосульфатов изменяется от 0 до 2,1 мг/л [275]. В осадках Аравийского моря наблюдаются более высокие концентрации $S_2O_3^{2-}$, достигающие 6,6 мг/л.

В контрасте с этими невысокими концентрациями тиосульфатов в осадках Индийского океана находятся содержания тиосульфатов (и сульфитов) в рудоносных осадках впадины Атлантис II в Красном море. Результаты, полученные Э.А. Остроумовым и В.А. Кулумбегашвили [275], показывают в рудоносных осадках современных гидротерм содержание $S_2O_3^{2-}$ до 40 мг/л и SO_3^{2-} до 0,6 мг/л. Концентрации этих соединений в иловых водах даже одной колонки весьма неоднородны. Так, пределы изменений $S_2O_3^{2-}$ составляют 0,25–41,1 мг/л, а SO_3^{2-} — 0,0–0,6 мг/л. Известно, что осадки и рассолы впадины Атлантис II практически стерильны в отношении микроорганизмов биогеохимического круговорота серы в природе. Поэтому образование тиосульфатов происходит не за счет бактериального восстановления сульфатов, а, вероятно, в результате гидролиза элементарной серы, тем более что она в небольших, но достаточных количествах присутствует в изученных осадках [280, 281].

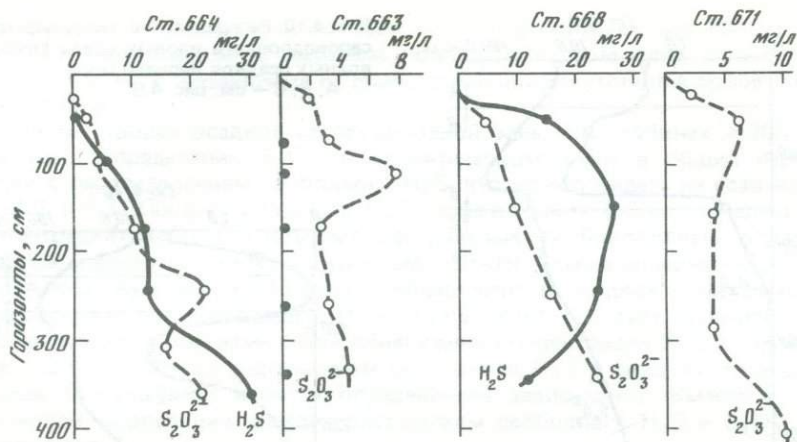


Рис. 4.11. Распределение тиосульфатов и сероводорода в иловых водах Калифорнийского залива (ст. 664, 663) и открытого океана у побережья Мексики (ст. 668, 671)

В Тихом океане распределение тиосульфатов изучено в иловых водах осадков Калифорнийского залива и на трансокеанском профиле от берегов Японии до Мексиканского побережья [124, 143, 145, 147, 282]. В иловых водах Калифорнийского залива распределение тиосульфатов изучено в 4 колонках донных отложений. Тиосульфаты появляются в иловой воде в подповерхностных горизонтах несколько ранее, чем свободный H_2S . В общем содержание тиосульфатов связано с концентрацией H_2S . В колонках с высоким содержанием H_2S наблюдаются высокие до максимальных (~ 22 мг/л) концентрации $S_2O_3^{2-}$. В случае следовых количеств H_2S в осадках ($< 0,1$ мг/л) содержание $S_2O_3^{2-}$ заметно ниже и не превышает 8 мг/л. Характер распределения тиосульфатов по вертикали двух колонок (ст. 664 и 663) показан на рис. 4. 11.

Распределение тиосульфатов в иловых водах осадков открытого океана имеет сходный с описанным выше характер. В биогенно-терригенных осадках шельфа Мексики свободный H_2S и $S_2O_3^{2-}$ появляются на горизонтах ниже 25 см и вниз по колонкам их содержания возрастают (см. ст. 668, рис. 4.11). В то время как концентрация H_2S , пройдя через максимум, к низу колонки уменьшается, содержание тиосульфатов практически равномерно нарастает до ~ 23 мг/л в нижнем горизонте. Максимальное содержание $S_2O_3^{2-}$ в осадках шельфа и материкового склона Мексиканского побережья океана определено в 24,3 мг/л в иловых водах ст.669.

Характер распределения тиосульфатов в иловых водах восстановленных гемипелагических осадков, не содержащих свободного H_2S , показан на примере ст. 671 (см. рис. 4.11). В таких осадках концентрация $S_2O_3^{2-}$ может достигать нескольких миллиграммов на литр (максимально до 10 мг/л).

В прибрежных вулканогенно-терригенных, гемипелагических осадках шельфа и склона Японии и в осадках Японского желоба тиосульфаты появляются в небольших количествах в иловых водах колонок несколько выше появления свободного H_2S . Содержание их здесь, как правило, не превышает 1 мг/л. В илах, содержащих свободный H_2S , концентрации тиосульфатов возрастают до нескольких миллиграммов на литр иловой воды и достигают максимума (30–40 мг/л) в иловых водах с высокими концентрациями H_2S (см. рис. 4.12, ст. 6160 и 6162). В колонке ст. 6163, полученной в Японском желобе, содержание свободного H_2S , который

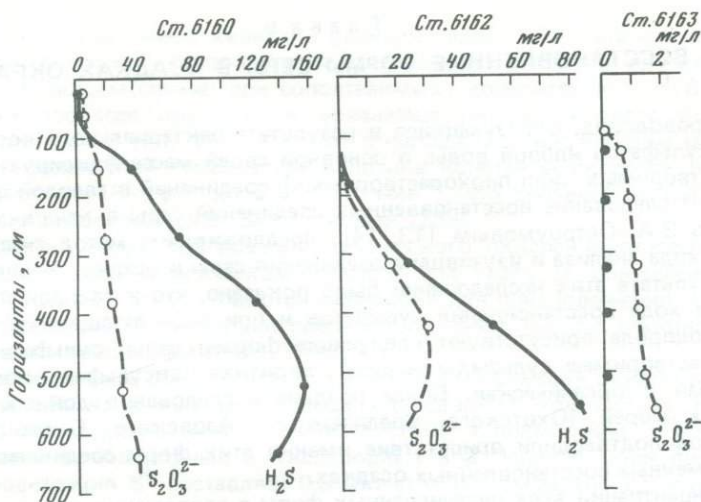


Рис. 4.12. Распределение тиосульфатов и сероводорода в иловых водах осадков склона у берегов Японии (ст. 6160, 6162) и Японского желоба (ст. 6163)

появляется в осадках на горизонте ~ 150 см и исчезает в нижнем горизонте 560–570 см, не превышает 0,1 мг/л. В иловых водах этой колонки (рис. 4.12) концентрации $S_2O_3^{2-}$, хотя и повышаются книзу, но их содержание не превышает 1–2 мг/л.

Приведенные данные по распространению тиосульфатов в иловых водах океанов показывают, что появление тиосульфатов в небольших количествах в верхних горизонтах восстановленных осадков, где развиваются процессы сульфатредукции, но еще нет свободного H_2S , можно рассматривать и как результат процесса сульфатредукции, и как продукты окисления сероводорода и сульфидов. Однако высокие концентрации $S_2O_3^{2-}$ в иловых водах с повышенным содержанием H_2S , возрастание их концентраций параллельно с ростом H_2S вниз по колонкам, когда можно исключить полностью процессы окисления H_2S и сульфидов, явно указывают, что основным процессом образования тиосульфатов является бактериальная сульфатредукция, в ходе которой они образуются как промежуточный продукт восстановления SO_4^{2-} до H_2S .

Как показано в предыдущих главах, максимальная интенсивность бактериальной сульфатредукции наблюдается в условиях аэробно-анаэробного распада ОВ, т.е. в верхних горизонтах восстановленных осадков в отсутствие свободного сероводорода. В этих условиях содержание тиосульфатов в иловых водах осадков обычно невелико. Значительное возрастание концентрации $S_2O_3^{2-}$, связано с появлением свободного H_2S в строго анаэробных условиях, когда жизнедеятельность сульфатредуцирующих организмов затруднена из-за возникающего дефицита доступного ОВ для энергетического обмена. Можно предположить, что возрастание выделения тиосульфатов в среду обитания (и увеличение содержания $S_2O_3^{2-}$ вместе с ростом H_2S) является результатом нарушения нормальной деятельности ферментативных систем сульфатредуцирующих бактерий. Это предположение, естественно, нуждается в экспериментальной проверке.

ВОССТАНОВЛЕННЫЕ ФОРМЫ СЕРЫ В ОСАДКАХ ОКЕАНА

Сероводород, образующийся в результате бактериального восстановления сульфатов иловой воды, в основной своей массе фиксируется в виде нерастворимых (или плохо растворимых) соединений в твердой фазе осадков. Исследование восстановленных соединений серы в морских осадках начато Э.А. Остроумовым [13, 14], предложившим метод систематического хода анализа и изучившим соединения серы в осадках Черного моря. В результате этих исследований было показано, что в твердой фазе осадков в ходе восстановления сульфатов и при последующем метаболизме сероводорода присутствуют следующие формы серы: сульфидная (кислоторастворимые сульфиды железа), пиритная (дисульфид железа), элементная и органическая. Более поздние исследования донных осадков других морей (Охотского, Средиземного, Азовского, Балтийского) и океанов подтвердили присутствие именно этих форм соединений серы в современных восстановленных осадках.

Концентрации всех перечисленных форм в современных осадках морей и океанов изменяются в довольно широких пределах в зависимости от интенсивности процесса бактериального образования сероводорода, содержания ОВ специфики физико-химических условий в осадках. При этом имеет значение и литолого-фациальная принадлежность, и состав минеральной составляющей осадков, в первую очередь содержание реакционноспособных форм железа.

Настоящая глава посвящена обсуждению процессов образования, природы и закономерностей распределения в осадках элементной и органической форм восстановленной серы.

5.1. Элементная сера

Как показано в главе 1, элементная сера может образовываться в осадках только в результате окисления сероводорода или сульфидов. В осадках S^0 присутствует в большинстве случаев в рассеянном мелкодисперсном состоянии. Только в некоторых условиях при наблюдении под микроскопом можно видеть "капельки" элементной серы в телах бактерий, окисляющих сульфиды. Также редки и эфемерны скопления элементной серы, имеющие пленочный характер, на поверхности мелководных осадков, где происходит быстрое окисление интенсивно поступающего из толщи отложений сероводорода кислородом наддонной воды при участии тионовых микроорганизмов.

В настоящее время принято считать, что окисление H_2S до сульфатов в зонах смешения кислородных и сероводородных вод происходит совместным химическим и микробиологическим путем. По данным Ю.И. Сорокина [85, 86, 267], изучавшего окисление H_2S в воде Черного моря, процесс окисления протекает в две стадии: сначала происходит химическое окисление H_2S до сульфатов и тиосульфатов, которые образуются в пропорции, близкой к 1:1, с некоторым преобладанием последних, затем образовавшиеся тиосульфаты микробиологически окисляются до сульфатов. Было также показано (см. главу 1), что окисление сульфидов за счет кислорода нитратов происходит только микробиологическим путем.

Значительное число исследований посвящено изучению механизма и скорости химического окисления сероводорода в морской воде [9, 283—289]. В результате проведенных работ установлено, что окисление H_2S

описывается уравнением кинетики реакции первого порядка как по сероводороду, так и по кислороду в случае избытка одного или другого компонента. В общем случае, при сопоставимых концентрациях H_2S и O_2 , кинетика процесса подчиняется уравнению реакции второго порядка.

При окислении H_2S (1–200 мкМ) в насыщенной кислородом морской воде при комнатной температуре величина константы скорости реакции изменяется от $18 \cdot 10^{-3}$ до $2,5 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, что соответствует времени полужизни сероводорода от 38 до 280 мин [288].

В качестве продуктов реакций химического окисления сероводорода, как и при микробиологическом процессе (см. главу 1), обнаруживаются SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и S^0 . Имеются основания для предположения, что продукты окисления катализируют процесс окисления H_2S , т.е. реакция имеет автокаталитический характер [285–287].

Элементная сера обнаруживается в продуктах реакции окисления сероводорода обычно в крайне небольших (следовых) количествах. Расчетами Т.А. Айзатуллина и А.В. Леонова [289] в применении к условиям смешения сероводородных и кислородных вод Черного моря показано, что концентрация S^0 составляет 0,5 мкг-ат/л (максимально 2,8 мкг-ат/л).

Для образования элементной серы в восстановленных осадках морей и океанов наиболее благоприятны верхние горизонты, где возможен подток O_2 из наддонной воды, присутствуют нитраты и (или) Fe(III) в заметных количествах.

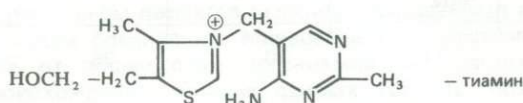
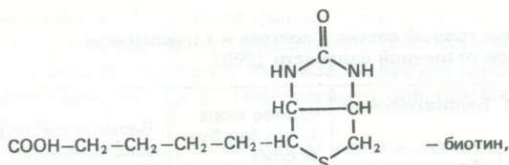
В метаболизме соединений серы, происходящем в диагенетических процессах, элементная сера является соединением промежуточным и поэтому никогда не накапливается в осадках до высоких концентраций. Ее содержание обычно изменяется от сотых до десятитысячных долей процента. По вертикали восстановленных осадков содержание элементной серы практически остается постоянным, каких-либо закономерных изменений не наблюдается. Сказанное не относится к случаям присутствия в осадках диагенетически обогащенных кислоторастворимыми сульфидами железа образцов, при разложении которых выделяется S^0 .

При интерпретации данных химического анализа следует различать элементную серу, изначально в форме S^0 присутствующую в осадках, и серу, выделяющуюся в элементной форме в ходе проведения анализа (за счет подкисления проб осадка HCl при определении сульфидной серы). Элементная сера может образовываться в ходе обработки HCl из сульфидной серы в случае присутствия в пробе грейгита (мельниковита); из сульфидной серы гидротроилита или другого моносulfида, разлагаемого разбавленной соляной кислотой при нагревании (сфалерит), если в пробе осадков присутствует Fe(III); за счет серы тиосульфата (и полисульфида) иловой воды при подкислении и нагревании.

Несмотря на невысокое содержание S^0 в осадках, ее значение в диагенетических процессах очень велико, поскольку большинство предлагаемых в настоящее время механизмов процесса образования пирита в конечном счете сводятся к реакции взаимодействия моносulfида железа и элементной серы, о чем подробно будет сказано ниже (см. главу 6).

5.2. Органическая сера

В осадках морей и океанов, затронутых процессом бактериального восстановления сульфатов, некоторое количество восстановленных форм серы постоянно присутствует в составе ОВ — это так называемая органическая сера ($S_{орг}$). Наличие органических производных восстановленной серы было установлено при разработке метода определения



У водорослей и дрожжей обнаружен серосодержащий нуклеопептид, индуцирующий клеточное деление. В сульфатной форме сера входит в состав мукополисахаридов, таурина, эфир-серных соединений и часть ее находит в минеральном виде. У растений и животных обнаружены серосодержащие липиды. Серобактерии содержат внутри клеток элементарную серу. Кроме того, переносные, обычно небольшие количества сульфата в виде CaSO_4 содержатся в карбонатных раковинах известковых планктонных и бентосных организмов, скелетах и раковинах моллюсков, костях и отолитах рыб.

Данных по содержанию серы в морских организмах очень немного. К тому же большинство старых результатов приводится в расчете на зольный остаток, что затрудняет их использование в настоящее время, так как сведений о зольности организмов мало. Еще меньше данных о формах нахождения серы в живых организмах; в этом направлении сделаны только первые шаги, что объясняется значительными методическими трудностями при аналитическом разделении отдельных форм и неоднозначностью интерпретации результатов анализа.

Значительное количество данных по содержанию серы в морских организмах было получено А.П. Виноградовым [221, 222], однако большинство результатов приведено в расчете на зольный остаток организмов. По этим данным, содержание серы в форме CaSO_4 в золе морских организмов изменяется от сотых долей до 8,4%.

Существуют сведения о содержании серы в расчете на сухое вещество организмов. Так, например, В. Бальцер [290] сообщает о колебании содержания серы в организмах от 0,01 до 5%; У. Орр [291] оценивает среднее содержание серы в растениях 0,5%, в животных — 1,3%. Содержание серы в микроорганизмах изменяется от 0,4 до 0,8%.

Данные по содержанию серы в морских растениях и животных приводятся в работах И. Каплана с соавт. [200] и В.Л. Мехтиевой с соавт. [292—296]; часть этих результатов позволяет судить о формах нахождения серы в организмах.

Содержание общей серы в водных растениях изменяется от 0,24 до 4,99% в расчете на сухое вещество. Среднее содержание (44 определения) составляет 1,61%. Среднее содержание серы в растительных организмах составляет для Азовского моря 0,72%, для Черного — 2,38, для Белого — 2,03, для Калифорнийского залива — 1,19% [295]. Для сравнения среднее содержание серы в растениях двух пресноводных водоемов (Москва-река и Учинское водохранилище) равно 1,09%. Содержание серы в растительных организмах изменяется в значительных пределах в зависимости от видового состава, что может быть связано с различной проницаемостью клеточных мембран. Для одного вида накопление серы зависит от содержания сульфатов в сре-

Содержание серы и ее изотопный состав в зоостере и энтероморфе из водоемов различной солености [295]

Параметр	Азовское море, Белосарайский залив		Черное море (Голубая бухта близ г. Геленджик)	Белое море (поселок Великая Салма)
	близ поселка Юрьевка	близ поселка Ялта		
Соленость воды, ‰	11	11	18	25
<i>Enteromorpha sp.</i>				
Содержание S, %	2,07		2,57	4,99
$\Delta\delta^{34}S, ‰$	-1,09	-0,8	-1,0	0
<i>Zostera</i>				
Содержание S, %	0,29	0,38		0,81
$\Delta\delta^{34}S, ‰$	-12,7	-10,2		-11,6

де обитания, другими словами, содержание серы связано с соленостью водоема. Указанные закономерности наглядно выявляются по данным табл. 5.1 для двух водорослей — зеленой водоросли энтероморфы и цветкового растения зоостеры — типичных эврибионтов, распространенных по всему земному шару.

Из таблицы видно возрастание концентрации серы с повышением солености морской воды. Вместе с тем изменение содержания серы происходит на фоне постоянства изотопного состава ее в растении, т.е. величина коэффициента изотопного фракционирования для каждого вида остается примерно постоянной. Высокая проницаемость клеточных оболочек энтероморфы приводит к неограниченному проникновению сульфат-ионов из морской воды, к высокому накоплению серы в водоросли и практическому отсутствию фракционирования изотопов серы. Наоборот, ограниченное проникновение сульфатов сквозь мембраны зоостеры сопровождается заметным фракционированием изотопов, но сравнительно слабым накоплением общей серы в водоросли.

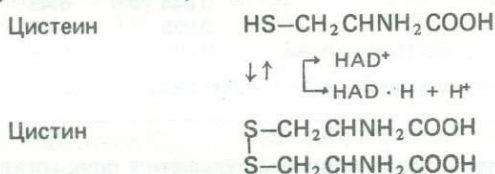
Данные цитированных выше работ показывают, что содержание общей серы в морских животных изменяется от 0,1 до 3,32%. Среднее содержание общей серы (50 определений) дает величину 0,90% S в расчете на сухое вещество. Как и у растений, у животных содержание общей серы, видимо, связано с общей соленостью вод бассейна. Так, зоопланктон Азовского моря содержит 0,52%, в то время как для Индийского океана концентрация серы в зоопланктоне изменяется от 2,47 до 3,32% [294, 295]. Менее ярко выраженная, но существенная разница содержания серы для водоемов различной солености существует у моллюсков, крабов и рыб.

Имеющийся фактический материал позволяет подойти к оценкам форм нахождения серы в морских организмах. Первые попытки определения органической и минеральной серы имеются в работе [200]. Однако авторы весьма критически отнеслись к собственным результатам (и методике), так как полного баланса серы получить не удалось. Более информативные данные по этому вопросу были получены В.Л. Мехтиевой с соавт. Методика, предложенная этими авторами [296], предусматривала определение трех форм серы: минеральной, представленной SO_4^{2-} ; растворимой органической, представленной в основном глутатионом, цистином, цистеином и

коэнзимом А, нерастворимой органической, включающей главным образом белковую серу. Разделение растворимых и нерастворимых форм проводилось методом диализа в дистиллированной воде, содержащей 4% формалина, при 5° С. Параллельно для контроля проводилось определение общей серы.

Результаты изучения форм серы в организмах из водоемов с различной соленостью приведены в табл. 5.2. Эти данные показывают, что основной формой серы является белковая, выделяемая в виде нерастворимых органических соединений. Минеральная сульфатная сера составляет от 4,8 до 38% от общей серы организмов как растительного, так и животного происхождения. Анализ данных таблицы позволяет отметить хорошую сходимость результатов независимых определений общей серы и серы, рассчитанной по сумме трех форм.

Источником всех соединений серы в морских организмах являются растворимые сульфаты воды. Вопросу образования и механизма накопления восстановленной аминокислотной и белковой серы в организмах посвящено очень большое число биохимических исследований. По современным представлениям, в основе образования серосодержащих аминокислот растительными организмами, бактериями (и грибами) лежит механизм ассимиляторного восстановления сульфатов. Исходными веществами для биосинтеза цистеина и метионина является серин, аспаргиновая кислота и сероводород, образующийся в результате восстановления сульфата. Образующийся цистеин в клетке легко превращается в третью серосодержащую аминокислоту — цистин по схеме



Сравнительно легкий взаимный переход цистина в цистеин дает основание рассматривать эти две S-аминокислоты как единое целое. Имеются убедительные данные, говорящие о взаимосвязи в живых организмах всех трех основных S-аминокислот, т.е. об образовании метионина из цистина (цистеина) и обратно [52, 297].

Сравнение схематических реакций процессов биохимической ассимиляции сульфата (см., например, Н.И. Шевякова [297], схема 2 на с. 62) и бактериальной сульфатредукции с образованием сероводорода (см. рис. 1.2) показывает, что в обоих случаях используется практически один и тот же механизм — процессы восстановления сульфатов происходят с участием одинаковых ферментативных систем.

По-видимому, это все-таки не совсем так, и различия, если не в механизме процессов, то в ферментативных системах, существуют. Дело в том, что процесс биохимической ассимиляции сульфатов с превращением в серу сульфида сопровождается весьма незначительным изотопным фракционированием. Фракционирование изотопов серы у зостеры (см. табл. 5.1), достигающее 10–12‰ $\delta^{34}\text{S}$ по отношению к исходному сульфату, видимо, близко к максимальному для растительных организмов. Для других растений фракционирование значительно ниже и составляет 0–4,4‰ в расчете на общую серу [200, 292, 295, 296]. Установлено также, что минеральная сера растений слегка изотопно утяжелена, а органическая (особенно нерастворимая) облегчена по сравнению с сульфатами морской воды.

Соотношение различных форм серы в гидробионтах [296]

Объект исследования	Место отбора	S _{минер}	
		I	II
Растения (водоросли)			
<i>Fucus vesiculosus</i> (L)	Белое море	0,423	20,20
Анфельция, <i>Ahnfeltia plicata</i> (Huds) Fries	Залив Петра Великого	0,189	18,88
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Белое море	0,408	18,13
Животные			
Пикша <i>Melanogrammus aeglefinus</i>	Белое море	0,034	4,53
Треска <i>Gadus morua</i>	"	0,056	6,83
Ледяная рыба, <i>Chenoccephalus gulosus</i>	Южная Атлантика	0,075	10,38
Асцидия <i>Tethyum roretzi</i> Drasch	Залив Петра Великого	0,533	34,25
Морская звезда <i>Aphelasterias japonica</i> Bell	Там же	0,132	18,10
Мидия <i>Mytilus edule</i>	"	0,120	9,82
Морской гребешок <i>Pecten yessoensis</i> Jay	"	0,283	17,99
Креветка <i>Pandalus latirostris</i> Rathbun	"	0,044	6,43
Бычок	"	0,035	4,03
<i>Unio</i> + <i>Anadonta</i>	Оз. Пуннус-Ярви	0,023	4,79

Примечание. I — % на сухое вещество, II — % от общей серы.

В то же время диссимиляторное восстановление сульфатов, осуществляемое сульфатредуцирующими бактериями, сопровождается весьма значительным изотопным фракционированием серы. Как будет показано ниже (см. главу 8), в предельном случае при крайне малых интенсивностях процесса разность между изотопным составом исходного морского сульфата и бактериальным сероводородом (в виде восстановленных форм серы) может достигать 70⁰/₀₀.

Представляет интерес, какое количество прижизненно накопленной живыми организмами органической серы достигает дна и захоранивается в донных отложениях океана.

Если принять, что среднее содержание серы в ОВ планктона составляет 1% (что близко к средним величинам, приведенным выше) и величина валовой продукции фитопланктона в океане 54 млрд. т/год (30 млрд. т C_{орг} X 1,8), то ежегодно в биогенный круговорот в воде океана вовлекается 500—600 млн.т серы сульфатов. В расчете на чистую продукцию органического углерода (20 млрд.т C_{орг}/год) в этом случае приходится 360 млн.т/год серы сульфатов. Абсолютное значение масс серы сульфатов, ежегодно ассимилируемое водорослями, как видим, огромно, но эти массы составляют только 0,001% от общего запаса серы сульфатов в верхнем 100-метровом фотическом слое Мирового океана. Если принять, что зоны максимальной продуктивности в океане составляют только первые проценты от всей акватории, то и в этом случае ассимиляция сульфата растениями не скажется на его содержании в воде.

По балансовым расчетам [109], поверхности дна достигает только 1—

$S_{орг}$				ΣS		$S_{общ}$
растворимая		нерастворимая		I	II	I
I	II	I	II			
Растения (водоросли)						
0,103	4,92	1,614	77,22	2,14	102,34	2,090
0,132	13,10	0,666	66,43	0,987	98,42	1,003
0,110	4,80	1,590	70,8	2,108	93,73	2,250
Животные						
0,131	17,63	0,508	69,39	0,674	91,55	0,746
0,149	18,27	0,572	70,32	0,777	95,42	0,814
0,276	38,02	0,430	59,10	0,781	107,50	0,726
0,177	11,39	0,842	54,13	1,552	99,77	1,556
0,063	8,67	0,489	67,27	0,684	94,04	0,728
0,064	5,19	0,955	77,92	1,139	92,93	1,225
0,464	29,50	0,741	47,38	1,488	94,87	1,572
0,048	6,90	0,572	83,0	0,664	96,33	0,689
0,083	9,66	0,703	81,65	0,821	95,34	0,862
0,015	3,08	0,422	89,50	0,460	97,37	0,472

3 млрд.т/год $S_{орг}$, т.е. 85–95% ОВ планктона минерализуется в водной толще океана. В главе 2 мы уже отмечали, что в процессе седиментации и при минерализации отдельные компоненты ОВ планктона разлагаются с различной скоростью, так что групповой и элементный составы ОВ, попадающего на поверхность дна, заметно отличны от состава живого планктона. Это относится и к группам ОВ, содержащим органическую серу, прежде всего к белкам. Так, в ряду планктон – взвесь – поверхностный слой осадков содержание белков и белковоподобных соединений в составе ОВ уменьшается в 150–200 раз, а аминокислот – в 10–20 раз. Однако, если основные серосодержащие аминокислоты составляют в ОВ планктона ~ 4% от суммы аминокислот, то в поверхностном слое терригенных осадков приконтинентальной области океанов их содержание в сумме аминокислот уменьшается до ~ 0,5%, т.е. примерно на порядок [109].

Таким образом, если считать, что содержание органической серы в составе ОВ уменьшается пропорционально содержанию белка и серосодержащих аминокислот, то содержание $S_{орг}$ в ОВ, достигающем дна, составит не 1%, как в живом планктоне, а 0,01–0,005%. В таком случае в составе ОВ на поверхность дна океана попадает 0,2–0,5 млн.т/год органической серы, первоначально накопленной живыми организмами в воде океана.

Если принять, как и Е.А. Романкевич [109], что 95% ОВ, достигшего поверхности дна, минерализуется на самой поверхности, на контакте с наддонной водой, то в захороненном осадками ОВ содержанием и массой органической серы живого вещества планктона можно просто пренебречь.

Серосодержащие аминокислоты в толще отложений океана, по-видимому, в основном являются частично продуктами распада бентосных организмов, частично возникают при бактериальном ресинтезе ОВ в самих осадках в ходе диагенеза. Расчеты показывают, что содержание $S_{орг}$ за счет серосодержащих аминокислот при концентрации ОВ $\sim 10\%$ может составить 0,003%, при меньшем содержании (2% ОВ) количество аминокислотной серы будет $< 0,001\%$.

Ранее несколько иным методом нами было подсчитано, что в самом благоприятном случае в составе ОВ в осадках может быть захоронено $\sim 1,5$ млн.т/год $S_{орг}$, накопленной при жизни организмами планктона в воде океана [298].

5.2.2. Диагенетическая органическая сера

Как уже отмечалось, сероорганические соединения, образующиеся в ходе диагенетических трансформаций серы и ОВ в восстановительных условиях отложений морей и океанов, обладают высокой химической устойчивостью. Индивидуальная природа органических соединений серы в морских осадках до сих пор не расшифрована. Основная масса $S_{орг}$ находится в составе гуминового комплекса ОВ и вместе с гуминовыми и фульвовыми кислотами переходит в раствор щелочи [13, 299].

Изучение гуминовых кислот залива Саанич показало, что они содержат от 3 до 8,3% S в расчете на беззольное вещество кислот [300]. Восстановленная органическая сера находится в гуминовом веществе в форме SH^- и связана с углеродом в виде C-SH. Часть этой серы в мелководных осадках фиорда входит в гуминовое вещество в форме связанных серосодержащих аминокислот, однако даже здесь их количество невелико. Исследования гуминовых кислот из осадков западной части Тихого океана позволили установить, что S-содержащие аминокислоты в кислых гидролизатах осадков составляют от 5,5 до 11,6% от суммы аминокислот. В расчете на вещество гуминовых кислот содержание $S_{орг}$ составляло 0,72–2,45% [301]. Помимо гуминового вещества, некоторая (меньшая) часть органической серы находится в составе битумов.

В керогене осадков кернов глубоководного бурения в Калифорнийском заливе содержание органической серы после исключения серы пирита изменяется от 2,1 до 6,7% [302].

Диагенетическая органическая сера восстановленных осадков морей и океанов является производной бактериального H_2S . На это однозначно указывают исследования изотопного состава органической (гуминовой и битумной) серы из осадков Черного, Каспийского морей и Тихого океана [200, 226, 262]. Органическая сера имеет сходный изотопный состав с другими формами серы — производными бактериального H_2S : пиритной, элементной, сульфидной. Она значительно обогащена изотопом ^{32}S .

Содержание $S_{орг}$ в восстановленных осадках морей и океанов может изменяться от следовых количеств до 0,55% в расчете на сухое вещество. По своему значению в сумме производных бактериального H_2S органическая сера занимает второе место после пиритной серы, составляя при высоких концентрациях общей восстановленной серы около 10% от суммы.

В расчете на сухой осадок повышенные до максимальных содержания $S_{орг}$ встречаются в отложениях с повышенным количеством ОВ. Максимальное содержание $S_{орг}$ (0,55%) отмечено в осадках района Перуанского апвеллинга в пробе с концентрацией $C_{орг}$ 5,40% [194]. Высокими концентрациями органической серы характеризуются поверхностные осадки

халистатических областей сероводородной зоны Черного моря (до 0,20%), а также древнечерноморские сапропелевые илы (0,19–0,32%), в пробах которых концентрация $C_{орг}$ составляла 5,04–17,8% [14, 259, 266]. Также обогащены $S_{орг}$ голоценовые осадки Балтийского моря в районе Готландской впадины: 0,20% $S_{орг}$ в пробе с содержанием $C_{орг}$ 5,79% [270].

Необходимо отметить, что все перечисленные случаи нахождения высоких концентраций $S_{орг}$ вместе с высоким содержанием $C_{орг}$ характеризуются высоким накоплением общей восстановленной серы в осадках (> 1 до 4%).

В осадках океана с умеренным содержанием $ОВ$ концентрация органической серы также понижена. Так, в восстановленных осадках северо-западной части Тихого океана (Японский профиль) концентрация $S_{орг}$ изменяется от 0,002 до 0,176%, в осадках восточной части океана (Мексиканский профиль) — от 0,02 до 0,09%. Содержание $S_{орг}$ в осадках Калифорнийского залива составляет 0,02–0,147% [143, 145, 282].

Для осадков Индийского океана с невысоким содержанием $ОВ$ и низким уровнем накопления общей восстановленной серы содержание $S_{орг}$ в осадках изменяется от следовых количеств до 0,04% [133, 192].

Имеющийся материал по характеру распределения диагенетической органической серы в современных морских и океанских осадках показывает, что концентрация органической серы зависит как от содержания, так и от уровня интенсивности сульфатредуцирующего процесса, выражаемого величиной накопления общей восстановленной серы в осадках. Отчетливая взаимосвязь содержаний $S_{орг}$ и $C_{орг}$ для поверхностных осадков сероводородной зоны Черного моря была показана Н.М. Страховым [303]. На примере осадков профиля от зоны шельфа в пелагиаль Тихого океана в области Перуанского апвеллинга установлена хорошо выраженная корреляция между $C_{орг}$ и $S_{орг}$ (коэффициент корреляции $r = 0,78$). В этих осадках для пары $S_{орг} - \Sigma S_{H_2S}$ $r = 0,89$ [194].

Нами было подсчитано, что наиболее интенсивное диагенетическое осернение органического вещества происходит в осадках шельфа, континентального склона и в осадках краевых желобов океана. Если в краевой части ложа океана содержание $S_{орг}$ в $ОВ$ осадков колеблется от 1 до 2%, то на шельфе, склоне и в желобах содержит до 5–6% $S_{орг}$.

В ходе исследований по геохимии серы в современных осадках неоднократно отмечалось, что процесс образования органических производных серы является медленным по сравнению с процессом пиритизации и осуществляется путем взаимодействия $ОВ$ с элементной серой [13, 14, 145, 282]. Однако исследования последних лет, проведенные в осадках высокопродуктивных районов океанов и морей с достаточной частотой отбора проб, особенно в верхних горизонтах восстановленных осадков, позволяют более детально изучить этот вопрос, частично пересмотреть и дополнить существовавшие представления.

Рассматривая распределение отдельных форм соединений серы по вертикали колонок (табл. 5.3), практически невозможно заметить каких-либо закономерных изменений содержания $S_{орг}$ в осадках краевой части ложа океана (ст. 57, Перуанский район), как, впрочем, отсутствуют закономерные изменения в содержании $C_{орг}$ и ΣS_{H_2S} . Сульфатредуцирующий процесс начинается под/верхним 20-сантиметровым окисленным слоем. Зона активной сульфатредукции и накопления производных H_2S в осадках не может быть принята более 40 см, так как только до горизонта 50–60 см

Восстановленные соединения серы и $S_{орг}$ в некоторых осадках Тихого океана

Горизонт, см	Краткая характеристика осадка	Влажность, %	Серa, % на сухое вещество					$S_{орг}$, %
			сульфидная	элементная	пиритная	органическая	ΣS_{H_2S}	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ст. 57 (10°53' ю.ш., 83°01' з.д.), глубина 4600 м								
28—35	Ил глинистый, голубовато-серый, содержит примазки черного цвета	66,5	0,0004	0,009	0,024	0,017	0,052	1,14
35—40	То же	67,1	0,0014	0,013	0,032	0,015	0,060	1,14
50—60	То же, осадок приобретает мраморовидную окраску за счет увеличения черных разводов	67,6	0,0012	0,024	0,075	0,015	0,115	1,03
80—90	То же	71,2	Не обн.	0,007	0,036	Следы	0,043	0,68
95—100	Ил глинистый, голубовато-серый однородный	71,8	0,0006	0,053	0,021	0,013	0,088	0,69
110—120	То же	66,5	0,0004	0,009	0,025	0,015	0,049	0,48
130—140	"	72,1	0,0005	0,006	0,042	0,020	0,069	0,70
160—165	То же, с редкими примазками черного цвета	68,5	0,0005	0,010	0,063	0,009	0,083	1,24
165—170	То же	69,8	Не обн.	0,043	0,067	0,016	0,126	0,89
185—195	То же, мраморовидной окраски	68,2	"	0,033	0,059	0,012	0,104	0,83
200—210	То же, с редкими черными примазками	65,7	"	0,005	0,022	0,010	0,037	0,58
245—255	Ил глинистый, мягкий, однородный, зеленовато-серый	67,8	"	0,021	0,037	0,012	0,070	0,70
270—280	То же, более вязкий	66,5	"	0,015	0,048	0,013	0,076	0,77
Ст. 672 (21°27,7' с.ш., 109°13,9' з.д.), глубина 2900 м								
1—3	Ил глинистый, мягкий, пластичный, коричневатый	76,5	Не обн.	0,006	0,041	0,018	0,065	1,48
3—10	То же, зеленовато-серый, однородный, сравнительно мягкий	73,6	0,001	0,006	0,032	0,018	0,057	1,50
20—30	То же, темно-серый, редкие примазки гидротроилита	66,7	0,003	0,007	0,037	0,021	0,068	1,48
50—60	То же	67,5	0,003	0,006	0,080	0,021	0,110	1,19
100—110	"	66,5	0,003	0,008	0,133	0,023	0,167	1,79
150—165	"	64,1	0,002	0,008	0,100	0,017	0,127	1,63
210—223	Ил глинистый, вязкий, зеленовато-серый, примазки гидротроилита	63,3	0,002	0,013	0,192	0,025	0,232	1,57
290—305	То же	67,7	0,004	0,011	0,180	0,029	0,224	1,16
360—375	"	65,6	0,006	0,007	0,326	0,033	0,372	1,04
460—475	"	64,0	0,004	0,005	0,296	0,029	0,334	1,29
515—530	"	64,0	0,004	0,015	0,433	0,046	0,498	1,41
570—583	"	63,8	0,005	0,013	0,284	0,036	0,338	1,44
Ст. 59 (09°37' ю.ш., 81°10' з.д.), глубина 4800 м								
0—5	Ил глинистый, жидкий, серый с буроватым оттенком	61,2	Не обн.	0,005	Следы	0,015	0,020	0,85
5—10	То же, более плотный, голубовато-серый с буроватыми пятнами	58,9	"	0,004	0,016	0,030	0,050	0,82
10—15	То же	61,3	"	0,008	0,035	0,016	0,059	1,26
20—25	То же, более темный	61,3	"	0,013	0,465	0,021	0,499	1,80
30—40	Ил глинистый, более плотный, темный зеленовато-серый	59,8	"	0,014	0,488	0,027	0,529	1,92
60—70	То же	60,9	Следы	0,012	0,738	0,047	0,797	2,47
70—80	То же, с редкими черными примазками	60,2	0,0005	0,016	0,567	0,046	0,630	2,62
105—115	То же	58,8	0,0003	0,016	0,490	0,042	0,548	1,69
130—140	"	58,8	Не обн.	0,015	0,487	0,020	0,522	1,43
145—155	"	59,0	"	0,012	0,339	0,015	0,366	1,82
175—185	Ил глинистый, голубовато-серый, мраморовидный с темными разводами	60,2	"	0,022	0,249	0,019	0,290	1,17
200—210	То же	59,4	Следы	0,015	0,160	0,014	0,189	1,18
230—240	Ил глинистый, темный зеленовато-серый с черными примазками	58,7	"	0,009	0,431	0,012	0,452	1,69
Ст. 668 (23°23,0' с.ш., 106°56,9' з.д.), глубина 140 м								
0—2	Ил глинистый, полужидкий, оливково-темно-зеленый с буроватым оттенком	69,6	0,005	0,019	0,293	0,044	0,361	3,66
10—25	То же, внизу появляется запах H_2S	65,1	0,002	0,005	0,675	0,050	0,732	3,21
20—30	Ил глинистый, оливково-зеленый с запахом H_2S	56,8	0,002	0,004	0,633	0,037	0,676	3,29

1	2	3	4	5	6	7	8	9
50—60	То же	62,5	0,004	0,006	1,013	0,067	1,090	3,38
100—110	"	60,6	0,006	0,012	0,898	0,078	0,994	3,49
150—160	"	60,4	0,006	0,007	0,838	0,081	0,932	3,48
200—215	То же, с включением обломков ракуши	59,6	0,005	0,005	0,848	0,079	0,973	2,97
250—260	То же, ракуша отсутствует	57,3	0,003	0,003	0,788	0,082	0,876	3,62
300—315	То же	51,6	0,003	0,005	0,918	0,061	0,987	2,70
345—358	Ил глинистый, однородный, серо-зеленый, с запахом H ₂ S	49,3	0,004	0,007	0,959	0,058	1,028	2,70
Ст. 662 (25°24,9' с.ш., 109°51,3' з.д.), глубина 2400 м								
0—2	Ил глинистый с примесью алеврита, оливково-зеленый, полужидкий	73,5	0,001	0,006	0,033	0,019	0,059	2,58
5—10	То же, более плотный	58,4	0,001	0,004	0,033	0,019	0,057	2,25
10—20	То же	51,2	0,002	0,004	0,038	0,021	0,065	1,68
20—30	То же, плотный, однородный, зеленовато-серый	52,9	0,002	0,010	1,134	0,113	1,259	2,01
50—60	То же	53,3	0,003	0,012	1,009	0,133	1,157	2,18
90—100	"	52,3	0,003	0,008	1,131	0,107	1,249	2,35
140—150	"	52,0	0,002	0,010	0,982	0,100	1,094	2,13
190—200	"	51,8	0,002	0,006	0,886	0,115	1,009	2,56
225—235	"	50,8	0,003	0,008	0,857	0,116	0,984	2,01
Ст. 60-11 (10°18' ю.ш., 80°05' з.д.), глубина 6250 м								
4—6	Ил глинистый, однородный, зеленовато-серый	69,2	Следы	0,003	0,029	0,030	0,062	1,75
10—15	То же	68,8	Не обн.	0,007	0,032	0,046	0,085	1,78
15—20	"	69,5	" "	0,007	0,049	0,060	0,116	1,47
20—30	То же, более темной окраски, содержит свободный H ₂ S	66,5	Следы	0,007	0,091	0,061	0,159	1,86
30—40	То же, оливково-зеленый. Слабый запах H ₂ S до конца колонки	64,2	0,0007	0,033	0,909	0,122	1,065	3,03
60—70	То же	64,8	0,0013	0,028	0,964	0,117	1,110	2,88
100—110	"	63,9	0,0008	0,037	0,942	0,097	1,077	3,93
135—145	"	62,5	0,0013	0,033	0,952	0,123	1,109	2,94
180—190	"	62,5	0,0015	0,033	0,904	0,117	1,055	2,97
200—209	"	62,5	0,0015	0,051	1,035	0,113	1,200	3,00
209—216	То же, с пятнами и линзами буроватого и голубоватого цвета	65,3	0,0005	0,004	0,684	0,173	0,862	2,75
216—224	То же	62,0	0,0006	0,002	0,804	0,296	1,103	3,40
230—240	Ил глинистый, очень плотный, оливково-зеленый	59,0	0,0021	0,003	0,872	0,226	1,103	3,83
Ст. 62 (11°25' ю.ш., 75°11' з.д.), глубина 600 м								
0—1	Ил глинистый с примесью алеврита, полужидкий, оливково-зеленый	67,2	Следы	0,033	0,056	0,080	0,169	6,90
1—3	То же, более плотный	66,6	0,0070	0,014	0,087	0,109	0,217	7,53
5—10	То же	65,4	0,0009	0,004	0,269	0,081	0,355	8,56
10—20	"	68,3	0,0011	0,004	0,470	0,119	0,594	7,95
20—30	"	65,3	0,0017	0,004	0,401	0,164	0,570	7,89
30—40	"	64,2	0,0011	Следы	0,396	0,113	0,510	7,83
53—58	"	55,3	0,0015	0,003	0,290	0,059	0,354	3,90
60—70	То же, появляется свободный H ₂ S и присутствует до конца колонки	67,4	0,0006	Не обн.	1,291	0,175	1,467	8,63
90—100	То же	61,6	0,0016	0,004	0,869	0,147	1,022	4,95
105—115	То же, увеличено количество алеврита	54,8	0,0008	0,002	1,184	0,545	1,732	5,40
125—135	То же, более плотный, включает светлые линзовидные пятна	63,0	0,0027	0,003	0,612	0,238	0,856	10,50
155—165	То же, однородный, очень плотный	54,3	0,0020	0,002	0,406	0,174	0,584	6,67
180—190	То же	43,0	0,0017	0,002	0,776	0,190	0,970	3,40
190—195	"	46,0	0,0011	Не обн.	0,436	0,167	0,604	4,40

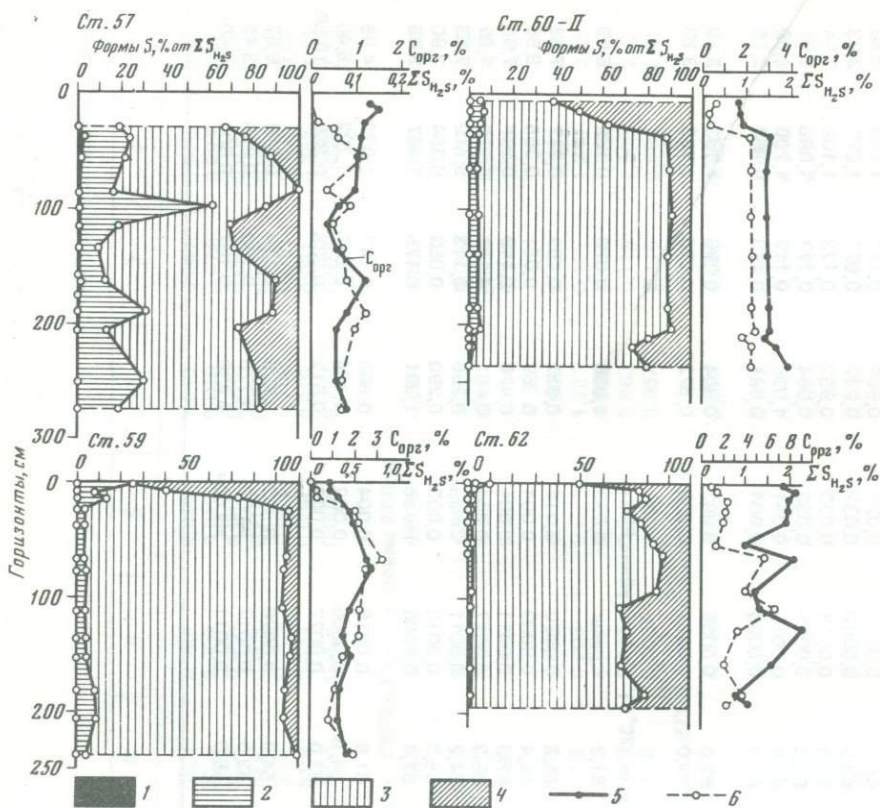


Рис. 5.1. Соотношение между отдельными формами восстановленной серы в составе ΣS_{H_2S} и распределение ΣS_{H_2S} и $C_{орг}$ в колонках осадков Перуанского профиля

Формы серы: 1 — $S_{сульфид}$; 2 — S^0 ; 3 — $S_{пирит}$; 4 — $S_{орг}$. Содержание, % на сухое вещество осадков: 5 — $C_{орг}$; 6 — ΣS_{H_2S}

продолжается непрерывный рост содержания ΣS_{H_2S} (табл. 5.3 и рис. 5.1). С учетом того, что ниже данного горизонта содержание как суммы восстановленных форм серы, так и отдельных форм подвержено колебаниям, зона активной сульфатредукции может быть и меньше чем 40 см. Таким образом, толщей восстановленных осадков краевой части ложа океана наследуется содержание и состав суммы восстановленных форм серы, которые формируются в самом верхнем слое осадков восстановительной зоны. Содержание $S_{орг}$ по всей колонке изменяется от следовых количеств до 0,02%. Это содержание характерно и для самых верхних слоев восстановленных осадков этой колонки.

То же можно было бы сказать и об осадках ст. 59 (Перуанский район), если бы не максимум $S_{орг}$ в пачке осадков 60–115 см, совпадающий с повышенным содержанием $C_{орг}$ (см. табл. 5.3). В этой колонке состав суммы форм восстановленной серы формируется в верхних 25 см и ниже наследуются осадками (рис. 5.1). Здесь в поверхностном слое (0–5 см) содержание $S_{орг}$ также совпадает с концентрацией в нижних горизонтах колонки. Уменьшение содержания $S_{орг}$ в составе ΣS_{H_2S} в верхних гори-

зонтах осадков станций 57 и 59 (см. рис. 5.1) является пассивным, так как вызвано ростом содержания $S_{\text{пирит}}$ в осадках.

Несколько иначе выглядит распределение восстановленных форм серы и их суммы в колонке осадков ст. 672 (Мексиканский профиль). В пределах всей колонки (~ 6 м) происходит медленное, но достаточно хорошо выраженное увеличение ΣS_{H_2S} , обеспеченное в основном за счет роста серы пирита (см. табл. 5.3). Можно было бы считать, что здесь активный процесс сульфатредукции продолжается по всей исследованной мощности осадков, тем более, что об этом свидетельствуют и результаты изучения интенсивности сульфатредукции по опытам с меченой ^{35}S [89]. Однако ниже горизонта 50 см сульфатредуцирующие бактерии не обнаруживаются [79]. Состав восстановленных форм серы в осадках стабилизируется ниже горизонта 50–60 см (табл. 5.3). Поэтому зоной активного процесса восстановления сульфатов и в этой колонке осадков краевой части ложа океана следует принять горизонт ~ 60 см. Наблюдаемое ниже увеличение $S_{\text{пирит}}$ и $S_{\text{орг}}$ правильнее связывать с флюктуациями интенсивности процесса во времени, которые, в свою очередь, объясняются изменением условий осадконакопления. Содержание $S_{\text{орг}}$ в верхнем слое (1–3 см) 0,018% удерживается практически постоянным в пределах 1,5 м колонки.

Таким образом, в осадках краевой части ложа океана с низкими скоростями осадконакопления и интенсивностью процессов бактериальной сульфатредукции мощность слоя активного процесса и, естественно, формирование суммы форм восстановленной серы ограничивается первыми дециметрами восстановленного слоя осадков (до полуметра). Образование органической серы в этих условиях происходит в первых сантиметрах восстановленных отложений.

Процесс образования органических производных серы наблюдается и в верхних горизонтах сильновосстановленных и обогащенных органическим веществом осадках шельфа и материкового склона. Вместе с тем, в случае присутствия свободного сероводорода в толще отложений и особенно для осадков, сильно обогащенных ОВ, ярко проявляется другой процесс — образование органических производных серы на более глубоких горизонтах, а не на поверхности. Он достаточно хорошо прослеживается в осадках станций 662 (Калифорнийский залив), 668 (шельф Мексики), 60 (Перуанский желоб) и особенно ярко проявляется в осадках ст. 62 — верхней части склона района Перуанского апвеллинга (см. рис. 5.1 и табл. 5.3).

Осадки ст. 668 уже в поверхностном слое (0–2 см) содержат 0,36% общей восстановленной серы. В ее составе присутствует 0,044% органической серы первой генерации. С горизонта ~ 20 см в осадках появляется свободный H_2S . Содержание восстановленной серы возрастает в основном за счет пиритной формы до горизонта 50–60 см. В верхних 30–50 см содержание органической серы остается практически неизменным на уровне 0,04–0,05%. Однако после стабилизации в осадках суммы производных H_2S , после связывания всего реакционноспособного железа ниже горизонта 50–60 см содержание органической серы вновь возрастает до 0,07–0,08% и ниже по колонке не изменяется.

По микробиологическим данным жизнеспособные клетки сульфатредуцирующих организмов присутствуют в осадках по длине колонки до 3,5 м [79]. Судя по характеру распределения в осадках свободного H_2S , активный процесс сульфатредукции продолжается до горизонтов 1,5–

2,5 м ниже поверхности дна (см. рис. 4.11). Примерно такая же картина распределения органической серы второй генерации в осадках, содержащих свободный H_2S , наблюдается на станциях 662 и 60-11, если судить по данным табл. 5.3. Для трех указанных станций содержание $C_{орг}$ в осадках составляет 2–3%.

Более ярко процесс второй генерации органической серы выражен в осадках ст. 62, где содержание $C_{орг}$ в толще отложений изменяется от 3,4 до 10,5%. В восстановленных от поверхности дна осадках этой колонки свободный H_2S появляется на горизонтах 10–20 см. В связи с колебаниями содержания $Fe_{реакц}$ содержание ΣS_{H_2S} изменяется по вертикали в значительных пределах (см. рис. 5.1). Ниже горизонта появления H_2S (т.е. после насыщения $Fe_{реакц}$ сероводородом) концентрация суммы восстановленных форм серы изменяется от 0,35 до 1,73%.

Как и во всех рассмотренных выше осадках, в колонке ст. 62 концентрация органической серы первой генерации (0,08–0,11%) устанавливается в поверхностном слое, далее она не изменяется до тех пор, пока наблюдается рост $S_{пирит}$ и после этого, уже в присутствии свободного H_2S , происходит вторая генерация $S_{орг}$. На рис. 5.1 в составе ΣS_{H_2S} эти две генерации органической серы, разделенные минимумом $S_{орг}$ в составе ΣS_{H_2S} , достаточно ярко выражены.

Схематически процессы образования органических производных восстановленной серы показаны на рис. 5.2 для условий нормально азрированной поверхности дна морей и океанов. В этом случае в зависимости от содержания OB , глубины моря, скорости осадконакопления поверхностный слой осадков может быть окисленным, но часто визуальнo мы не наблюдаем не только хорошо выраженного слоя, но и тонкой пленки окисленных осадков.

В любом случае верхний слой восстановленных осадков, мощность которого может быть разной, находится под воздействием кислорода наддонной воды. Для этого слоя характерны аэробно-анаэробные процессы распада OB , сульфатредуцирующий бактериальный процесс начинается и протекает в этом слое в микроаэрофильных условиях. Бактериальный процесс образования сероводорода происходит вначале в анаэробных микронизах на поверхности частиц OB , в то время как иловая вода сохраняет окислительные свойства, а твердая фаза осадков содержит такие окислители сероводорода, как оксид железа (и марганца?).

Первые порции H_2S , выделяющиеся в такую среду, практически нацело окисляются до элементарной серы и затем до сульфатов. В зависимости от условий сульфиды железа в этих осадках либо не успевают образоваться, либо неустойчивы и также окисляются. Органические производные серы значительно устойчивее к окислению, чем сульфиды железа. Поэтому в верхних сантиметрах таких осадков в составе суммы форм восстановленной серы S^0 и $S_{орг}$ часто преобладают над $S_{пирит}$ (см. рис. 5.1). Именно в самом верхнем слое восстановленных осадков образуется основное количество органической серы первой генерации за счет взаимодействия OB и элементарной серы.

С погружением в толщу отложений и удалением от контакта с наддонной водой интенсивность окисления S^0 до SO_4^{2-} уменьшается, возрастают общая восстановленность среды осадков и интенсивность сопряженных процессов образования моносульфида железа и пирита. Для большинства осадков морей и океанов с содержанием $C_{орг}$ менее 2% последующее возможное образование $S_{орг}$ уже не меняет практически ее содержания, так как основная масса органически связанной серы возникает именно в поверхностных

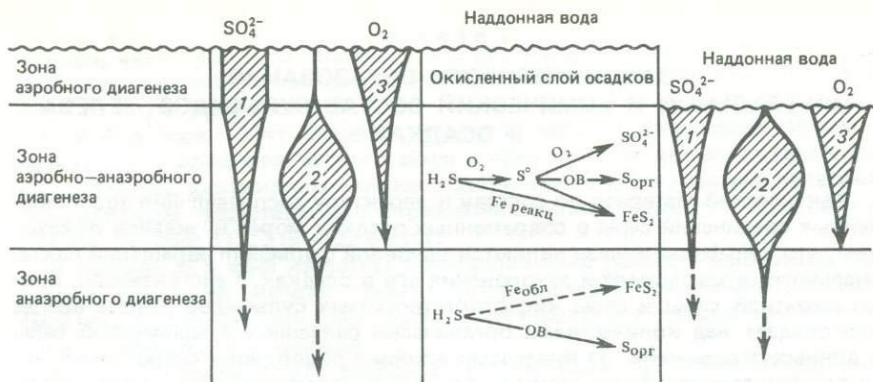


Рис. 5.2. Схема образования органических производных серы и пирита в осадках. Изменение по вертикали осадков: потоки сульфатов (1) и кислорода (3) из наддонной воды; 2 — интенсивность бактериальной сульфатредукции

слоях восстановленных осадков за счет первых порций образующегося бактериального H_2S .

До тех пор пока в осадках идут интенсивные процессы связывания реакционноспособного железа в пирит и в них отсутствует свободный H_2S , в зоне микроаэрофильного диагенеза практически не происходит дополнительного образования $\text{S}_{\text{орг}}$ даже и в осадках с экстремально высоким содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ ($> 3\%$).

Вторая генерация органической серы возникает в таких осадках только с появлением свободного сероводорода в иловой воде. Поскольку с появлением H_2S и истощением в иловой воде и осадках практически всех окислителей в среде устанавливаются строго анаэробные условия, вторая генерация органической серы обусловлена взаимодействием с ОВ сероводорода или сульфид-ионов.

Одновременно со второй генерацией органической серы в осадках происходят процессы извлечения некоторого количества железа из обломочной части осадков с превращением его в пирит. Этот процесс значительно более медленный по сравнению с взаимодействием H_2S и $\text{Fe}_{\text{реакц}}$.

Указанные пути образования органической серы двух генераций в восстановленных осадках находятся в согласии с результатами химических и геохимических лабораторных исследований по изучению путей образования органических производных серы [304—308].

Следует в заключение заметить, что с органической серой второй генерации будет иметь отличный от первой (более тяжелый) изотопный состав в случае, если появление свободного H_2S в иловой воде сопровождается уменьшением содержания сульфатов. Данных по этому вопросу не имеется.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ, МИНЕРАЛЬНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА В ОСАДКАХ

Фактический материал по составу и характеру распределения восстановленных соединений серы в современных осадках морей и океанов показывает, что сульфиды железа являются основной формой превращения бактериального сероводорода и захоронения его в осадках. Действительно, сумма пиритной серы и серы кислоторастворимых сульфидов железа всегда преобладает над количествами органически связанной и элементной серы в донных отложениях. За пределами влияния подводного гидротермального вулканизма сульфиды других металлов в нормальном осадочном диагенезе, как правило, образуются в микроколичествах и входят в виде примесей в состав сульфидов железа.

Преобладающей формой сульфидов железа в осадках является дисульфид железа — пирит, кислоторастворимые сульфиды железа находятся обычно в подчиненных или ничтожно малых количествах. Это справедливо и для осадков внутренних и окраинных морей и особенно для донных отложений приконтинентальной области открытого океана. Преобладание пиритной формы серы над сульфидной наблюдается как в отложениях, резко обогащенных ОВ с интенсивным процессом бактериального восстановления сульфатов, так и в осадках с низким содержанием органического вещества при слабом развитии сульфатредукции.

Однако известны случаи, когда указанная закономерность нарушается и сульфидная форма серы преобладает над пиритной. Выяснение причин образования и устойчивости кислоторастворимых разновидностей сульфидов железа в современных осадках и осадочных породах представляет определенный интерес.

Основная масса сульфидов железа в современных осадках океана присутствует в рассеянной тонкодисперсной форме. Конкреционная форма кислоторастворимых сульфидов железа и пирита встречается редко и формируется в специфических условиях осадкообразования и диагенеза.

6.1. Кислоторастворимые сульфиды железа

Считается, что в современных осадках основная масса кислоторастворимых сульфидов железа представлена гидротроилитом — рентгеноаморфным коллоидным моносulfидом железа черного цвета. В осадках гидротроилит проявляется в виде отдельных черных пятен, штрихов, примазок. Он обладает сильной красящей способностью и при содержании сульфидной серы $> 0,05\%$ окрашивает осадки в темно-серый, а при $> 0,08\%$ — в черный цвет. Поэтому осадки в целом или отдельные прослои, обогащенные гидротроилитом, надежно идентифицируются при визуальном описании проб осадков. Количественная оценка содержания гидротроилита возможна только химическим путем по содержанию сульфидной серы.

Состав и формула гидротроилита в морских осадках до сих пор надежно не установлены. При интерпретации химических данных принимают, что состав его отвечает формуле моносulfида железа FeS . М.Сидоренко [309], впервые предложивший термин "гидротроилит", считая, что сернистое железо осадков является "гидратом односернистого железа", приписал

ему формулу $\text{FeS} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Впоследствии различными исследователями с разной степенью обоснованности гидротроилит описывался как $\text{FeS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeS} \cdot \text{H}_2\text{S}$ [239, 310–313].

Н.И. Андрусов [314] впервые установил наличие дисульфида железа — пирита — в отложениях Черного моря и предположил, что пирит генетически связан с односернистым железом. Современные исследователи полагают, что исходным веществом для образования пирита является гидротроилит [14, 54, 57, 266, 312, 315–323 и др.].

В настоящее время известны кристаллические разновидности кислоторастворимых сульфидов железа: грейгит (мельниковит), маккинавит, канзит, смайтит. Указанные минералы были синтезированы в лабораторных условиях и обнаружены в природе.

Термин "мельниковит" введен Б. Доссом [324, 325] для обозначения кислоторастворимого дисульфида железа. Синтетически впервые получен Г. Леппом [326] при взаимодействии H_2S с раствором соли Fe^{2+} . Не приводя данных химического анализа, автор указывал, что состав синтетического мельниковита близок к формуле FeS_2 . По данным рентгеновских исследований, полученное соединение имеет кристаллическую структуру. Одновременно сульфид с идентичной структурой был обнаружен в составе конкреций сульфидов железа из новозвксинских осадков Черного моря [327]. Состав сульфидов железа в этих конкрециях (по результатам химического и рентгеновского анализов) принимался смешанным, состоящим из кристаллического мельниковита (FeS_2) и аморфного моносульфида (FeS) [266, 318].

А.П. Полушкина и Г.А. Сидоренко [328, 329], учитывая кубическую структуру шпинели, приняли для этого минерала формулу Fe_3S_4 и предложили выделить его в новый минеральный вид, назвав мельниковитом. В 1964 г. появилась работа Б. Скиннера с сотр. [330], в которой минерал аналогичной структуры и состава был назван грейгитом. Это последнее название утвердилось в зарубежной литературе; в отечественной литературе употребляются оба названия минерала.

В 1957 г. был также обнаружен и идентифицирован еще один кристаллический сульфид железа — смайтит, кристаллизующийся в гексагональной сингонии [331]. Состав смайтита описывают формулами Fe_3S_4 или Fe_9S_{11} . Вскоре были обнаружены в природных осадочных образованиях и синтезированы в лаборатории другие кристаллические разновидности кислоторастворимых сульфидов железа: канзит, имеющий кубическую структуру [332], и маккинавит с тетрагональной структурой [333–336]. Оба эти минерала по составу близки к моносульфиду железа, но характеризуются ощутимым дефицитом серы.

К кислоторастворимым относятся также сульфиды $\text{Fe}(\text{III})$. В природных образованиях они недавно обнаружены и описаны в виде тиоферрита натрия (NaFeS_2) — эрдита [337] и тиоферрита калия (KFeS_2) — бартонита [338]. В лабораторных условиях при взаимодействии суспензии гидроксида железа с H_2S при $\text{pH} > 9,0$ был получен аморфный сульфид Fe_2S_3 , который в процессе автоклавной обработки образует кристаллический тетрагональный сульфид того же состава [339]. Моноклинный трисульфид был получен действием H_2S на метилат и этилат $\text{Fe}(\text{III})$ [340]. При лабораторном синтезе сульфида $\text{Fe}(\text{III})$ в условиях, приближенных к морским средам (наличие солевого фона NaCl), показано образование гидроксо-тиоферритов и тиоферритов переменного состава от $\text{Na}_{1,5}\text{FeS}(\text{OH})_{2,5}$ до NaFeS_2 , обладающих индивидуальной кристаллической структурой, сходной при различных составах [341–343].

В современных осадках морей и океанов, помимо аморфного сульфида железа — гидротроилита, в рассеянном состоянии и в составе сульфидных конкреций обнаружены мельниковит (грейгит) и маккинавит. Других кристаллических разновидностей кислоторастворимых сульфидов железа в осадках пока не найдено.

Маккинавит представляет собой кристаллический (тетрагональный) моносульфид Fe(II), состав которого отвечает нестехиометрической формуле FeS_{1-x} , где x может меняться от 0,00 до 0,1. Так, для синтезированного маккинавита приводятся составы: $FeS_{0,93}-FeS_{0,96}$ [319], $FeS-FeS_{0,91}$ [344]. Формулы природного маккинавита следующие: $MS_{0,93}-MS_{0,96}$ для образцов, содержащих, помимо Fe, значительные количества Ni и Co [336], $FeS_{0,90}-FeS_{0,95}$ для свободных от никеля и кобальта разновидностей [345], $FeS_{0,94}$ [346]. Отклонения от стехиометрии связаны с вакансиями в подрешетке серы из-за проявления интерметаллического типа связи, что свойственно сульфидам переходных металлов.

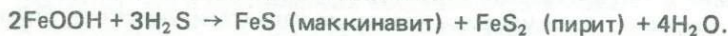
Отмечалось, что состав маккинавита отвечает составу исходного сульфида железа, получаемого взаимодействием ионов двухвалентного железа с сероводородом в нейтральном растворе по реакции



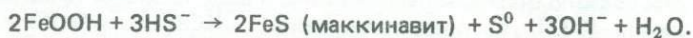
По имеющимся данным, состав такого исходного аморфного сульфида может изменяться от $FeS_{0,9}$ до $FeS_{1,1}$ [319]. Наблюдаемый в этом случае избыток сульфидной серы связан либо с сорбированным осадком сероводородом, либо является результатом частичного окисления H_2S до S^0 . По данным других исследователей, состав исходного сульфида железа меняется в пределах $FeS_{0,87}-FeS_{0,92}$ [323].

Лабораторные исследования показали, что образование маккинавита из солей двухвалентного железа и сероводорода в отсутствие окислителей происходит в широком интервале кислотности среды (рН от 1,8 до 11,7) и при температуре до $80^{\circ}C$ [321, 347]. В более высокотемпературных условиях частично образуется пирротин, а при хотя бы ограниченном доступе воздуха — пирит. Имеются указания [344, 348], что для образования маккинавита предпочтительнее кислые условия среды, так как из щелочного раствора происходит выделение канзита.

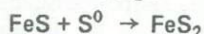
Маккинавит был получен также взаимодействием гетита ($\alpha-FeOOH$) с H_2S или раствором Na_2S в слабокислой или нейтральной средах при температуре ниже $60^{\circ}C$ [54, 319, 349]. В кислой среде (рН ~4) наряду с маккинавитом образуется пирит по реакции



В нейтральной среде продуктами реакции являются маккинавит и элементарная сера:



Приведенные реакции суммируют процессы, т.е. опущены стадии предварительного восстановления Fe(III) сульфидной серой. Так, в кислой среде процесс включает следующие этапы:



По многочисленным наблюдениям в нейтральных и щелочных условиях при комнатной и более низкой температуре образующийся осадок сульфида долгое время сохраняется рентгеноаморфным [344, 348]. В этой среде исходный сульфид представляет собой Fe_2S_3 (или гидроксотиоферрит), продуктами распада которого не обязательно будут маккинавит и элементная сера [350].

Маккинавит достаточно устойчив при низких температурах. Температурная устойчивость его ограничена $200^\circ C$, хотя в зависимости от состава для природных и синтетических образцов отмечены более высокие ($240^\circ C$) и более низкие ($120^\circ C$) пределы устойчивости. В результате распада при нагревании маккинавит образует пирит и пирротин [319, 336, 351, 352]. Нагревание лабораторных образцов маккинавита в маточном сульфидном растворе приводит к превращению его в грейгит [319, 321, 348, 352]. Переход маккинавита в мельниковит происходит и при нагревании до $70^\circ C$ сухих образцов [321]. Имеются свидетельства [353, 354] обратного перехода грейгита в маккинавит. Маккинавит легко и нацело растворяется в разбавленных кислотах с выделением H_2S и образованием в растворе ионов Fe^{2+} .

Мельниковит (грейгит) представляет собой ферромагнитный сульфид железа, обладающий кубической кристаллической решеткой и структурой шпинели. Магнитные свойства и шпинельная структура позволяют предположить в нем наличие $Fe(II)$ и $Fe(III)$. Поэтому мельниковиту как сульфидному структурному аналогу магнетита приписывают состав Fe_3S_4 . Многие принципиальные вопросы, касающиеся этого минерала, ожидают решения. В первую очередь это определение состава и формулы минерала, состояния железа и серы в составе мельниковита, положения в ряду других сульфидных минералов железа, устойчивости в системе морских анэробных осадков и осадочных пород.

Приписываемая мельниковиту формула Fe_3S_4 является предположительной, хотя и весьма вероятной, учитывая магнитные свойства и структурные данные. При лабораторных низкотемпературных синтезах, практически невозможно получить мельниковит в мономинеральном виде. Даже в случае, если данные рентгеновских исследований не показывают наличия других кристаллических фаз, в образце практически всегда имеется примесь рентгеноаморфного сульфида, искажающая состав минерала при химическом анализе. Это справедливо и для природных образцов мельниковита (грейгита).

Р.Бернер [319] при анализе смеси грейгита и маккинавита не смог получить состава даже с небольшим избытком серы над железом (Fe_9S_8). А.Г.Розанов [348], анализировавший смесь мельниковита и маккинавита, не получил атомных отношений S/Fe более 0,85—0,89; даже в расчете на общую серу это отношение не поднималось выше 0,99. Достаточно полное превращение маккинавита в грейгит, которое наблюдалось в ряде исследований [321, 355], позволяет утверждать, что состав грейгита в этом случае не может значительно отличаться от состава маккинавита. Не спасает положения и использование в этом превращении сульфидной серы, сорбированной осадком маккинавита при осаждении из раствора, так как количество ее не превышает 10% от общего количества серы в составе маккинавита. Переход от FeS (маккинавит) к Fe_3S_4 или $FeS_{1,33}$ (мельниковит) требует большего количества серы.

Некоторые образцы природного мельниковита (иногда в парагенезе с пиритом) действительно имеют состав, близкий к Fe_3S_4 [318, 328, 330]. Но встречаются и значительные отклонения. Так, пересчет наших данных [266] по составу сульфидных конкреций из новозвксинских осадков Черного

моря, не содержащих (по данным рентгеновского анализа) других сульфидов, кроме мельниковита, показывает для разных образцов изменение отношения S/Fe в интервале 1,15—1,33 (см. подраздел 6.2).

Все эти факты дают основание предположить, что мельниковит не имеет строгой формулы и постоянного состава, его структура допускает переменное содержание серы и железа, атомное отношение S/Fe может изменяться от близкого к 1 (маккинавит) до максимального, соответствующего теоретическому Fe_3S_4 или $FeS_{1,33}$.

Существуют разные взаимоисключающие точки зрения на состояние железа и серы в составе мельниковита.

По мнению одних авторов, мельниковит имеет состав обращенной шпинели $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})S_4^{2-}$. Этот состав при условии, что присутствуют Fe(III), Fe(II) и сера только в сульфидной форме, объясняет структуру, магнитные свойства минерала и подтверждается частью данных, полученных при изучении мессбауэровских спектров [356, 357]. Наличие трехвалентного железа не исключают и исследования мельниковита методом ЭПР [347]. Иные исследования мессбауэровских спектров показывают наличие Fe(II) и исключают присутствие Fe(III) в составе минерала [354, 358]. Как отмечает М.Спендер с сотр. [359], при интерпретации данных по статической намагниченности и мессбауэровских исследований мельниковита можно предположить две альтернативные схемы, согласно которым атомы железа в минерале находятся в разных состояниях окисления или только в одном. Было показано, что мельниковит (грейгит) имеет структуру типа шпинели, сходную с Co_3S_4 и другими тиошпинелями [357, 360]. Однако, как резонно заметил Д.Риккард [321], если можно предположить, что Co в линейте имеет валентность II и III, то вряд ли допустимо, что Ni в полидимите (Ni_3S_4) может быть трехвалентным.

Другая группа исследователей исключает присутствие в составе мельниковита Fe(III), принимая его состав $Fe_3^{2+}S^0S_2^{2-}$ или $Fe_3^{2+}S_2^{2-}(S^{2-})_2$, т.е. считает, что при наличии только двухвалентного железа в составе мельниковита присутствуют элементарная или полисульфидная (S_2^{2-}) сера наряду с сульфидной (S^{2-}). Доводы сторонников этой точки зрения основаны главным образом на условиях синтеза мельниковита в лабораторных условиях, исключая появление заметных количеств Fe(III) в минерале.

В подавляющем большинстве опытов по получению мельниковита в лабораторных условиях в качестве солей железа использовался раствор соли Мора или сульфата Fe(II). В некоторых случаях для полного исключения Fe(III) исходный раствор сульфата Fe(II) обрабатывался в кислой среде металлическим железом, током SO_2 и т.п. Источником сульфид-ионов служил газообразный H_2S , растворы сульфидов или полисульфидов натрия или аммония. Синтезы мельниковита при комнатной температуре проводились в слабокислой среде, а при повышенной — также и в слабощелочной [319, 321, 326, 348, 355, 360—362]. В этих условиях, особенно в слабокислой среде, появление в растворе Fe(III) исключается полностью, так же как и в составе сульфидов.

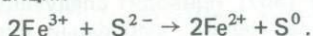
В некоторых случаях герметизация реакционной смеси не проводилась, а иногда допускалась дозированная аэрация реакционного пространства. При этом в реакционной смеси при избытке сульфид-ионов можно допустить окисление части S^{2-} до S^0 (для чего и проводился допуск кислорода), но не окисление Fe(II) в Fe(III). В предельном случае, когда достиглось образование достаточного количества S^0 в продуктах синтеза преобладали пирит и марказит [319], т.е. также не наблюдалось образование Fe(III).

Вместе с тем известны случаи образования мельниковита (совместно

с пиритом) при обработке сероводородом (рН 6) водных суспензий аморфного гидроксида железа, а также α - и γ -FeOOH [363]. Мельниковит был получен также при термоллизе Fe_2S_3 ($150^\circ C$) [340]. Описано образование мельниковита вместе с пиритом при распаде высушенного образца гидроксотиоферрита [364].

Неоднократно отмечалось, что присутствие хотя бы небольших количеств окислителя способствует и ускоряет образование мельниковита (грейгита); также благоприятны для синтеза минерала повышенная температура и слабокислая среда [319, 347, 348]. Однако наличие окислителя (в недостатке по отношению к сульфид-ионам в растворе), обеспечивающего образование некоторого количества элементарной серы или полисульфидных ионов в реакционной смеси, и присутствие Fe(III) в составе образующегося сульфида — совершенно разные факты.

Мельниковит полностью разлагается в разбавленных кислотах (HCl) при нагревании с выделением H_2S , Fe^{2+} и S^0 . Однако наблюдаемое выделение S^0 может быть объяснено как присутствием ее в составе минерала, так и взаимодействием при растворении сульфидной серы и Fe(III) по реакции



Таким образом, в настоящее время противоречие между шпинельной структурой мельниковита, требующей присутствия в минерале разновалентных форм железа, и условиями образования минерала, чаще всего исключающими не только преобладающее, но и заметное присутствие Fe(III), вряд ли разрешимо.

Автор настоящей работы, исходя из условий формирования природных образований мельниковита в современных осадках морей, и в частности сульфидных конкреций в осадках Черного моря, присоединяется к мнению, что в составе мельниковита не может быть существенной примеси Fe(III) [266, 318, 327]. Ошибочным со стороны автора было вслед за Б. Доссом и Г. Леппом принимать валовый состав мельниковита как FeS_2 .

По-видимому, правильнее сейчас, принимая во внимание изложенные выше данные, описывать его состав как FeS_n , где $1 < n \leq 1,33$, или $Fe_3^{2+}S_m^0S_3^{2-}$, где $0 < m \leq 1$. Вероятнее всего, S^0 в структуре мельниковита находится не в свободном состоянии (твердый раствор), а в виде гангательной полисульфидной группы S_2^{2-} . Нужно, правда, отметить, что исследованиями С.В. Козеренко [347] с применением ИК-спектроскопии гангательная сера ($-S-S-$ группа) в составе мельниковита не обнаружена.

Частое присутствие и образование других сульфидных минеральных фаз совместно с мельниковитом, так же как наблюдаемые взаимные переходы сульфидов, ставят вопрос о стабильности мельниковита в системе сульфидных минералов железа.

В лабораторных исследованиях синтетических сульфидов мельниковит часто образуется при низких температурах совместно с маккинавитом (иногда пиритом или марказитом); при повышенных температурах — с пиритом, марказитом и пирротинном. Исследования мельниковита указывают на его термическую устойчивость до $190^\circ C$. При более высокой температуре происходит распад с образованием пирротина или марказита [354, 363]. Нагревание с маточным раствором приводит к превращению мельниковита в пирротин, пирит или марказит при более низких температурах ($\sim 90^\circ C$) [319, 347, 363].

По данным растворимости, мельниковит и маккинавит взаимно устой-

чивы [351]; в то же время они оба метастабильны по отношению к пириту и пирротину. По мнению Р. Дойля [365], соотношение между маккинавитом и мельниковитом в осадках определяется соотношением между сульфид-ионами и ионами железа в растворе. С этих позиций, по его мнению, в озерных осадках более устойчив маккинавит, в морских — мельниковит. Существует точка зрения, что мельниковит является вторичным минералом по отношению к маккинавиту и что переход маккинавит → мельниковит необратим [321]. Р. Хальберг [362] оспаривает это, считая, что мельниковит, как и маккинавит, является первичным образованием.

Мнение о метастабильности мельниковита по отношению к пириту разделяется многими исследователями. Впервые эта мысль была высказана Б. Доссом [324, 325], который рассматривал следующую генетическую линию: гидротроилит → мельниковит-гель → мельниковит → пирит. В настоящее время, принимая маккинавит за исходный сульфид, процесс пиритизации также рассматривают в ступенчатой последовательности: маккинавит → → грейгит → пирит [322, 323, 366].

Для гидротермальных отложений Челекена (57–58°C, pH 5,7, Eh = -95 мВ, $c_{H_2S} = 7 \div 12$ мг/л) Л.М. Лебедев [367] приводит следующую последовательность преобразования сульфидов железа: аморфный сульфид → канзит → маккинавит → грейгит → пирит.

Обсуждение процессов образования пирита подробно приводится ниже. Здесь же уместно только отметить, что при определенных условиях превращение мельниковита в пирит не происходит, и он является достаточно стабильным минералом при низких температурах, о чем свидетельствуют находки его в олигоценовых и миоценовых глинах, а также в рудах [324, 328, 330, 368].

Кислоторастворимые сульфиды железа в осадках. Выше отмечалось, что кислоторастворимые сульфиды железа находятся главным образом в рассеянном рентгеноаморфном состоянии. Количественное содержание их оценивается по сульфидной сере, выделяющейся в виде H_2S при обработке пробы осадка разбавленной HCl при нагревании.

Имеющийся обширный фактический материал показывает, что содержание $S_{\text{сульфид}}$ в рассеянной форме в современных осадках изменяется в очень широких пределах. Осадки открытого океана даже при сравнительно интенсивном процессе сульфатредукции характеризуются обычно чрезвычайно низкими концентрациями сульфидной серы — от тысячных до десяти-тысячных долей процента (в расчете на сухой осадок), и лишь в редких случаях они поднимаются до начальных сотых долей процента [133, 143, 145, 192–194, 200, 223, 224, 273, 369–372]. В пределах изученных колонок обычно не наблюдается каких-либо закономерностей в распределении сульфидной серы по вертикали. Только в осадках впадин Калифорнийского бордерленда отчетливо видно уменьшение ее содержания от поверхности в толщу отложений [200]. Осадки этих впадин характеризуются очень высокими скоростями осадконакопления, присутствием свободного H_2S уже в поверхностных горизонтах, что делает их похожими на осадки внутриконтинентальных морей. Как и в осадках открытого океана низкое содержание $S_{\text{сульфид}}$ наблюдается в Калифорнийском заливе [145, 201] и в Средиземном море [131, 132, 268].

В глинистых и алевроитово-глинистых осадках внутренних и окраинных морей оно редко опускается ниже 0,01% даже в серых илах, богатых OB и пиритом. Это справедливо и для осадков мелководных заливов, проливов открытого океана, где в ходе осадконакопления образуются тонкие илистые осадки, обогащенные OB , и наблюдается интенсивная сульфатредукция. Для таких бассейнов нередки случаи появления черных илов,

сильно обогащенных кислоторастворимыми сульфидами железа, содержание сульфидной серы в которых может достигать нескольких десятых процента.

В поверхностных осадках сероводородной зоны Черного моря максимальное содержание $S_{\text{сульфид}}$ определено в 0,87% [259, 260]. Повышенные концентрации сульфидной серы наблюдаются в периферических областях осадков сероводородной зоны моря, охватывая глубоководную часть кольцом с максимальным содержанием $>0,1\%$ на склонах Кавказского и Анатолийского побережий (рис. 6.1). В толще новозвксинских осадков формируются диагенетические прослои, обогащенные кислоторастворимыми сульфидами железа, где содержание $S_{\text{сульфид}}$ может достигать 1,2–1,3 и даже 5% [14, 264, 266].

Зоны с повышенным содержанием сульфидной серы ($>0,01\%$) придвинуты к берегам и (как в Черном море) образуют кольцо вокруг центральной части Охотского моря [271]. Из рис. 6.2 видно, что именно в пределах этих зон находятся все проявления свободного H_2S в осадках этого бассейна. Максимальное содержание $S_{\text{сульфид}}$ составляет 0,33%.

По данным А.А. Мигдисова с сотр. [373], верхние горизонты осадков Азовского моря имеют концентрацию $S_{\text{сульфид}}$ не менее 0,01%; в толще наблюдаются прослои с концентрацией до 0,26%. Только ниже горизонтов 1–1,5 м в толще осадков ее содержание падает до тысячных долей процента.

Обогащены серой кислоторастворимого сульфида голоценовые осадки Балтийского моря. По нашим данным, для района Готландской впадины содержание $S_{\text{сульфид}}$ достигает 0,46% [270]. По данным А.Ю. Леин, поверхностный слой осадков центральной части Рижского залива содержит $\sim 0,8\%$ $S_{\text{сульфид}}$. В диагенетических прослоях сульфидов железа, формирующихся в верхней части позднеледниковых глин, содержание сульфидной серы также может достигать $\sim 0,8\%$ [75].

Данные Р. Бернера для мелководных осадков пролива Лонг-Айленд у побережья штата Коннектикут также показывают обогащение сульфидной серой [366]. Осадки содержат много $ОВ$, свободный сероводород, а концентрация $S_{\text{сульфид}}$ изменяется от 0,02 до 0,54% наряду с высоким содержанием $S_{\text{пирит}}$ (1,51–1,98%). Максимум сульфидной серы (0,54%) наблюдается в поверхностном горизонте (0–2 см), к низу ее содержание быстро уменьшается.

Видимо, можно привести и другие примеры повышенных концентраций кислоторастворимых сульфидов в морских и океанских осадках, но общая закономерность этого явления ясна и из приведенных данных. Повышенные концентрации серы кислоторастворимых сульфидов железа наблюдаются в донных отложениях с высокими скоростями осадконакопления, обогащенных $ОВ$, и как следствие с высокой интенсивностью процессов бактериальной сульфатредукции. Среди такого рода отложений максимальные концентрации $S_{\text{сульфид}}$ свойственны осадкам, в которых свободный сероводород содержится уже в поверхностном слое начиная от границы раздела вода–дно.

Высокие концентрации сульфидной серы в таких осадках сопровождаются присутствием свободного H_2S и высоким содержанием $S_{\text{пирит}}$. С погружением в толщу (со временем) наблюдается уменьшение сульфидной серы, связанное с переходом в серу пирита [14, 270, 271, 366]. Примером такого рода могут служить колонки осадков Балтийского моря из района Готландской впадины. На рис. 6.3 видно, что как в составе восстановленных форм серы, так и в составе реакционноспособных форм железа содержание кислоторастворимых сульфидов уменьшается в пре-

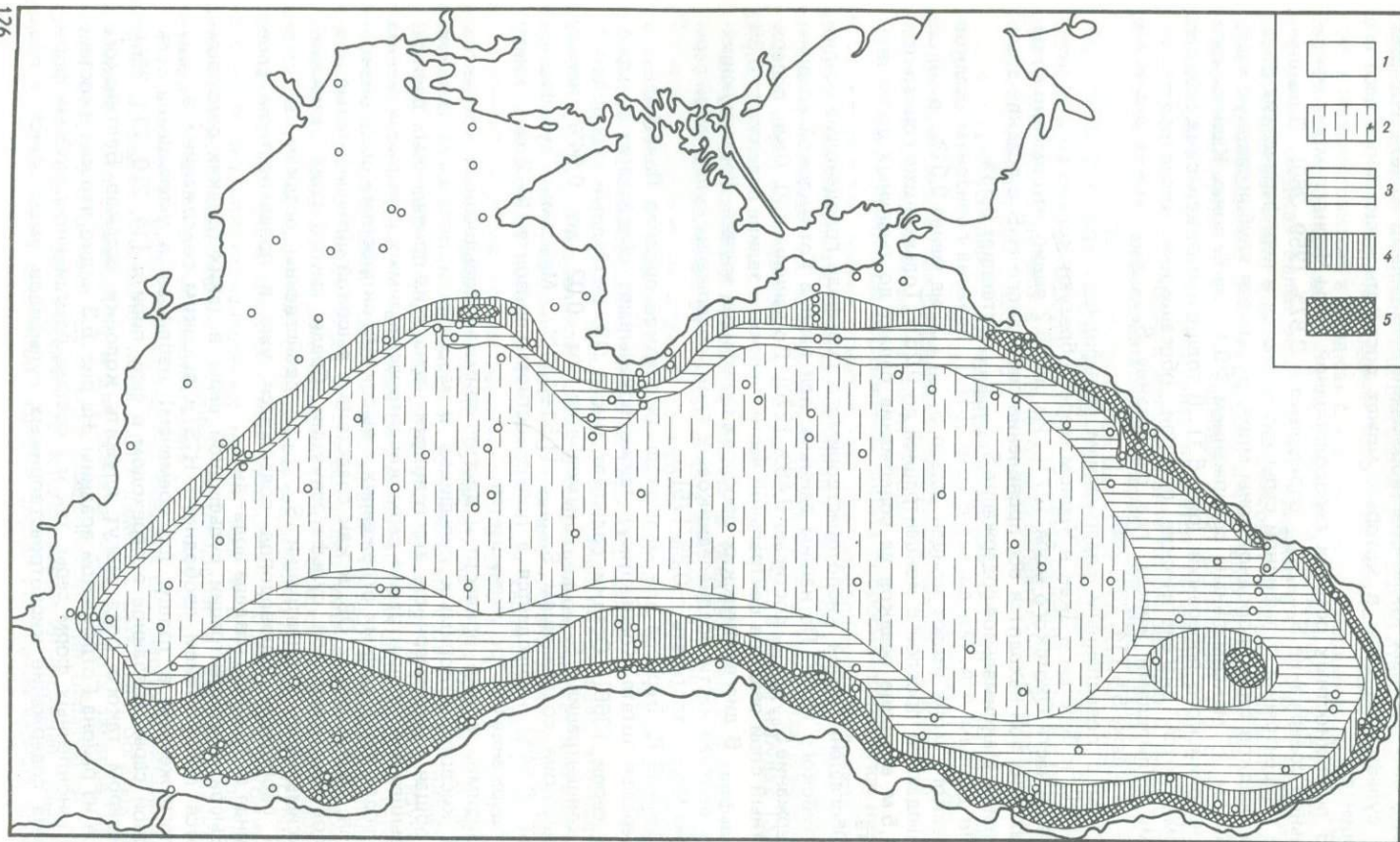


Рис. 6.1. Распределение $S_{\text{сульфид}}$ в верхнем слое осадков Черного моря [259]
 $S_{\text{сульфид}}$, % на сухое вещество осадков: 1 – 0; 2 – $< 0,02$; 3 – $0,02-0,04$; 4 – $0,04-0,1$; 5 – $> 0,1$

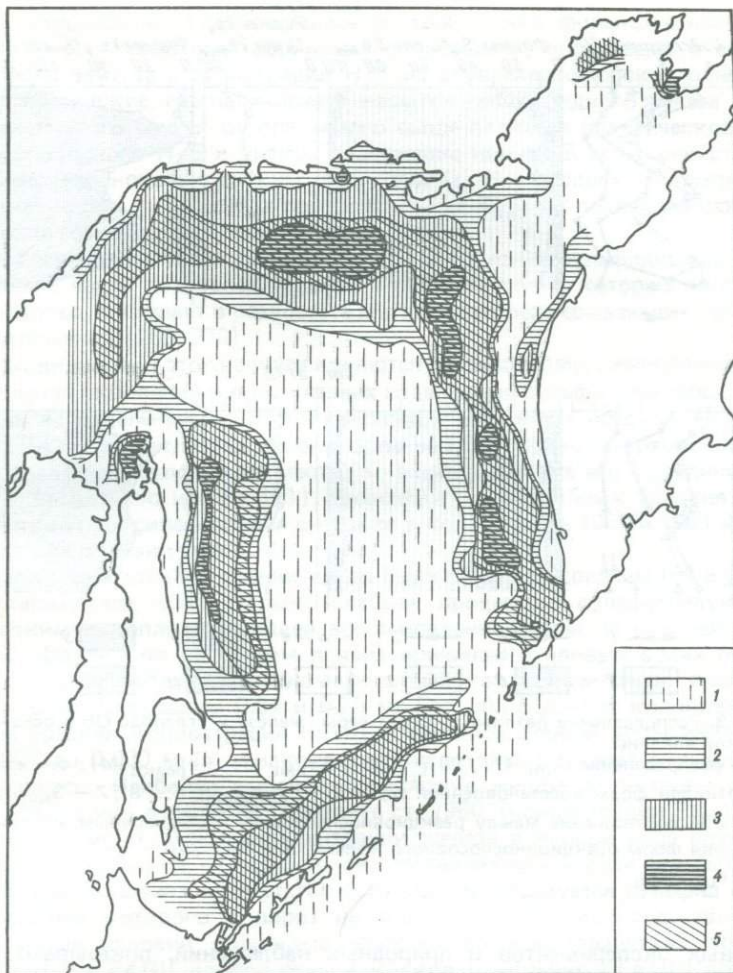


Рис. 6.2. Распределение $S_{\text{сульфид}}$ и свободного H_2S в осадках Охотского моря [271], %

1 — $< 0,001$; 2 — $0,001-0,01$; 3 — $0,01-0,1$; 4 — $> 0,1$; 5 — присутствует свободный H_2S

делах слоя голоценовых осадков (6–8 тыс. лет), что связано с процессом пиритизации. Здесь, особенно в верхних частях колонок, содержание сульфидной серы — результирующая двух процессов: образования сульфидов при реакции H_2S с $Fe_{\text{реакц}}$ и расхода их в процессе пиритизации. Поскольку в условиях избытка сероводорода первый процесс практически прекращается в поверхностных 10–20 см осадков, наблюдаемое уменьшение $S_{\text{сульфид}}$ и $Fe_{\text{сульфид}}$ характеризует кинетику процесса пиритизации.

Процесс пиритизации сульфидов железа для приведенных колонок протекает медленнее по сравнению с осадками океана, где уже в верхних горизонтах пирит является, по существу, единственной формой сульфидов железа (см. табл. 5.3 и рис. 5.1). Расчеты, выполненные по данным лабо-

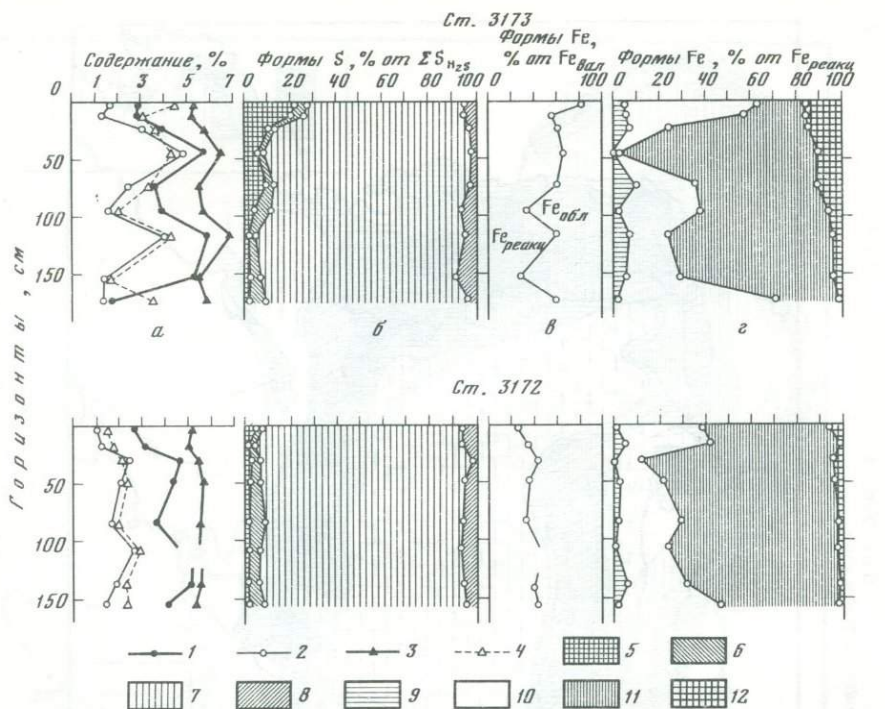


Рис. 6.3. Распределение различных форм серы, железа и углерода ОВ в осадках Готландской впадины

а — распределение $C_{орг}$ (1), ΣS_{H_2S} (2), $Fe_{вал}$ (3), $Fe_{реакц}$ (4); б — изменение по вертикали форм восстановленной серы: 5 — $S_{сульфид}$; 6 — S^0 ; 7 — $S_{пирит}$; 8 — $S_{орг}$; в — соотношение между реакционноспособным и обломочным железом; г — изменения форм реакционноспособного железа; 9 — Fe^{3+} , 10 — Fe^{2+} , 11 — $Fe_{пирит}$ 12 — $Fe_{сульфид}$

раторных экспериментов и природных наблюдений, показывают, что в благоприятных условиях превращение кислоторастворимых сульфидов в пирит заканчивается в течение нескольких лет или нескольких десятков лет [54, 321, 366]. Процессы образования пирита подробно разбираются ниже (в подразделе 6.3). Здесь же мы только отметим, что при сравнимых содержаниях $C_{орг}$ в Готландской впадине и океане океанские осадки накапливаются с меньшими скоростями и что, наверное главное, верхний слой отложений, где практически устанавливается концентрация пирита, в океане характеризуется микроаэрофильными условиями (аэробно-анаэробный диагенез), в то время как в осадках Готландской впадины полностью анаэробные условия создаются от поверхности раздела вода—осадки.

Вторым случаем проявления и сохранения в осадках высоких концентраций кислоторастворимых сульфидов железа является образование диагенетических прослоев, образующихся из-за миграции H_2S , происходящей через границу литологически и фациально разнородных осадков. Этот случай подробно изучался на примере образования "гидротроилитовых прослоев" в верхней части новозвксинских осадков Черного моря [213, 266, 318, 374]. Подробнее этот процесс описан в следую-

шем подразделе. Главное здесь в том, что формирование слоев, обогащенных кислоторастворимыми сульфидами, происходит в анаэробной обстановке за счет миграции H_2S из древнечерноморских отложений в новозвксинские, где наблюдается избыток несulfидного железа (Fe^{2+}). Отличием этого случая от описанного выше является практическое отсутствие свободного H_2S и низкое содержание пиритной серы, свойственное материнским новозвксинским отложениям. В прослоях гидротроилита содержание $S_{\text{сульфид}}$ всегда преобладает над $S_{\text{пирит}}$, последняя находится на уровне сотых долей процента (до 0,1%)

Аналогичная ситуация проявилась при накоплении сульфидных прослоев в верхней части позднеледниковых глин Балтики, в которые свободный сероводород поступает в результате миграции из перекрывающих голоценовых отложений [269, 270].

Разновидностью этого случая являются, по-видимому, немногочисленные проявления скоплений и повышенных содержаний сульфидной серы, наблюдаемые на отдельных горизонтах колонок океанских осадков [143, 192, 369, 370]. В этих случаях сероводород не обязательно миграционный, он, как правило, образуется на месте. Но взаимодействие его с соединениями $Fe(II)$ (а частично и с $Fe(III)$) происходит в анаэробных условиях. Наиболее ярко проявилась данная ситуация в колонках ст. 1960 и 1961 Аравийского моря вблизи устья р. Инд [192].

Осадки этих станций сравнительно бедны $S_{\text{орг}}$ (в среднем 0,4 и 0,65%), характеризуются сравнительно слабым процессом сульфатредукции и невысоким накоплением общей восстановленной серы (в среднем 0,12 и 0,11%). Однако по не совсем ясным причинам в иловых водах осадков этих колонок наблюдается аномально высокая концентрация растворенного железа (в среднем 0,84 и 0,25 мг $Fe^{2+}/л$). В других колонках этого района средняя концентрация $Fe(II)$ в растворе иловой воды изменялась от 0,007 до 0,030 мг/л, а накопление кислоторастворимых сульфидов не наблюдалось. Наиболее высокое содержание железа в растворе иловой воды отмечалось в верхнем горизонте ст. 1960 (концентрации $Fe_{\text{вал}} = 3,6$, $Fe^{2+} = 1,6$ мг/л). Такие концентрации железа в иловой воде возможны только при дефиците сульфид-ионов, поставляемых в ходе сульфатредукции. В этих условиях в отсутствие окислителя образуется сульфид $Fe(II)$, превращение которого в пирит не происходит. Можно представить, что аналогичные условия полностью анаэробного взаимодействия образующегося H_2S с $Fe(II)$ иловой воды и осадков (а частично и $Fe(III)$ обломочных минералов) могут в сравнительно редких случаях реализоваться в осадках открытого океана, результатом чего будут наблюдаемые скопления кислоторастворимых сульфидов в виде отдельных прослоев и линз внутри толщи, где преобладающим сульфидом является пирит.

Таким образом, главным условием формирования в современных осадках морей и океанов повышенных концентраций кислоторастворимых сульфидов железа и их устойчивости следует признать наличие анаэробных условий, практически исключающих попадание в среду взаимодействия сероводорода с $Fe(II)$ кислорода и допускающих лишь незначительное присутствие $Fe(III)$. В осадках, значительно обогащенных OB , при интенсивном протекании процессов бактериальной сульфатредукции и в присутствии свободного H_2S скопления кислоторастворимых сульфидов железа метастабильны и уничтожаются в результате процесса пиритизации, хотя и медленно (при погружении в толщу осадков).

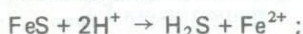
Более стабильны кислоторастворимые сульфиды железа в случае их образования из $Fe(II)$ осадков и сероводорода, если последний присутствует или поступает в зону реакции в недостаточном количестве. Образова-

ние кислоторастворимых сульфидов в этом случае не сопровождается высокими концентрациями пирита или других восстановленных форм серы. Отсутствие избытка сероводорода и его окислителей останавливает процесс пиритизации, и кислоторастворимые сульфиды сохраняют стабильность. В отличие от первого случая эти условия нечасто реализуются в донных отложениях, поэтому сравнительно редки скопления гидротроилита в отложениях открытого океана.

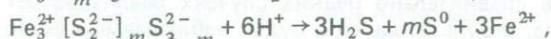
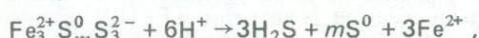
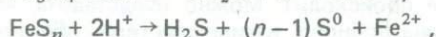
Имеющийся фактический материал позволяет подойти к решению вопроса о природе и составе кислоторастворимых сульфидов железа в современных осадках морей и океанов.

Исследования черных прослоев и сульфидных конкреций показали, что в результате кислотного разложения сульфидов железа наряду с сероводородом выделяется значительное количество элементарной серы [192, 266, 318, 327, 374, 375]. Сопоставление данных по содержанию сульфидной и элементарной серы, полученных после кислотного разложения, показало наличие хорошо выраженной взаимосвязи между этими компонентами в кислоторастворимых сульфидах железа [192, 266, 374]. Предварительная экстракция S^0 до кислотного разложения сульфидов конкреций и осадков дает возможность заключить, что истинно элементарной серы в образцах содержится очень мало. На этом основании было высказано мнение, что элементарная сера входит в состав сульфидов и выделяется в ходе их растворения в соляной кислоте. Поскольку пирит не разлагается соляной кислотой, а моносulfид железа (маккинавит) разлагается нацело с выделением только H_2S , выделение элементарной серы может быть результатом присутствия в осадках только мельниковита (грейгита) или трисульфида железа. В зависимости от наличия или отсутствия в осадках указанных кислоторастворимых сульфидов соотношение между $S_{\text{сульфид}}$ и S^0 (после кислотного растворения) будет различным, что следует из приведенных ниже реакций.

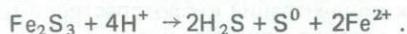
Маккинавит:



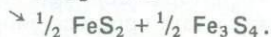
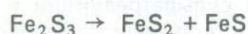
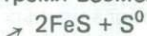
мельниковит:



трисульфид (гидроксотиоферрит):



С учетом нестабильности Fe_2S_3 в среде осадков, его распад может происходить тремя возможными путями [350]:



Таким образом, при наличии в составе рассеянного сульфида осадков только маккинавита разложение его не сопровождается выделением S^0 , а выделяется только S^{2-} . При разложении мельниковита независимо

от валентности железа и серы в формуле Fe_3S_4 при разложении получается отношение $S_{\text{сульфид}}/S^0 = 3$. Если представить, что мельниконит не имеет постоянного состава и может быть описан общей формулой $FeS_n (Fe^{2+}_m S^{0-}_m S^{2-}_3)$, то после кислотного разложения в зависимости от величины n получим отношение $S_{\text{сульфид}}/S^0 > 3$. В результате разложения трисульфида (или гидроксотиоферрита) получается отношение $S_{\text{сульфид}}/S^0 = 2$. Если первоначально образовавшийся тиосульфид трансформировался в осадках, то при первом пути распада мы опять имеем отношение, равное 2. Распад трисульфида по второму и третьему пути происходит с образованием значительного количества пирита в осадках. Второе направление распада трисульфида приводит к отсутствию S^0 . В результате распада трисульфида по третьему возможному пути мельниконит разлагается в присутствии значительного количества пирита.

Из имеющегося обширного материала по формам восстановленной серы в осадках морей и океанов была сделана выборка проб, содержание сульфидной серы в которых составляло более 0,05% (темно-серые или черные илы). Количество проб ~ 110 . Затем эти пробы были разделены на две примерно равные части. В первую выборку были сгруппированы пробы, в которых вместе с повышенной концентрацией сульфидной серы отмечается присутствие свободного H_2S и высокое содержание пиритной серы. Это оказались пробы (51 анализ) поверхностных осадков сероводородной зоны Черного моря, голоценовых отложений Готландской впадины Балтийского моря и пролива Лонг-Айленд [259, 270, 366]. Вторую выборку (57 анализов) составили пробы, где сульфидная сера является преобладающей (по сравнению с пиритной), а в осадках практически отсутствует свободный сероводород (только в некоторых пробах концентрация $H_2S < 0,1$ мг/л). Содержание $S_{\text{пирит}}$ в пробах этой выборки $< 0,1\%$, отношение $S_{\text{сульфид}}/S_{\text{пирит}}$ изменяется от 1,5 до 55. Сюда вошли пробы новозовксинских отложений Черного моря [14, 264, 266, 374], позднеледниковых глин Балтийского моря [75, 270], Охотского моря [271], Тихого океана [143, 369, 370], Аравийского моря [192].

Соотношение между содержаниями $S_{\text{сульфид}}$ и S^0 в пробах черных илов показано на рис. 6.4, б. Как видно из рисунка, для проб с высокой концентрацией пирита в присутствии свободного H_2S (первая выборка) вместе с высокой концентрацией сульфидной серы характерно высокое содержание элементной серы. В большинстве проб независимо от содержания $S_{\text{сульфид}}$ (0,05— $> 0,5\%$) концентрация S^0 изменяется в пределах 0,02—0,12%. Только в пяти пробах содержание выше 0,12% и максимально составляет 0,3%. Явная взаимосвязь между $S_{\text{сульфид}}$ и S^0 в этих пробах отсутствует, поскольку при интенсивном процессе пиритизации обе формы являются промежуточными и соотношение между ними определяется кинетическими параметрами их образования и превращения в пирит, которые различны не только для каждой станции, но и для каждой отдельной пробы, включенной в выборку.

Значительно информативнее для понимания природы и состава кислоторастворимого сульфида железа пробы второй выборки (рис. 6.4, а), где кислоторастворимые сульфиды представлены в чистом, если так можно сказать, виде, поскольку процесс пиритизации в данных пробах практически не имеет места. Несмотря на значительный разброс, видна отчетливая прямая зависимость содержания S^0 от $S_{\text{сульфид}}$. Коэффициент парной корреляции между содержаниями этих форм серы равен 0,90.

Количество истинно элементной серы в пробах этой выборки относительно мало; основное количество S^0 выделяется в процессе разложения сульфидов при кислотной обработке. Данные для этих проб после исклю-

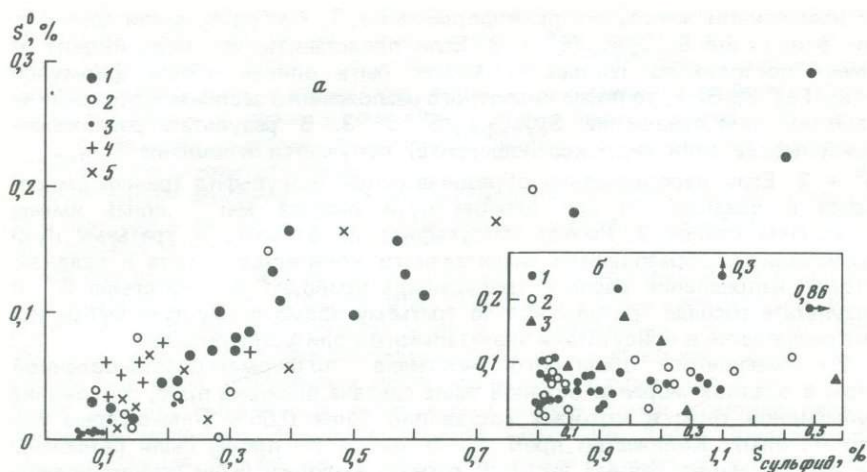


Рис. 6.4. Соотношение между $S_{\text{сульфид}}$ и S^0 в черных илах, обогащенных рассеянными кислоторастворимыми сульфидами железа

а — пробы с низким содержанием пирита, не имеющие свободного H_2S : 1 — Черное море, новозексинские осадки; 2 — Балтийское море, позднеледниковые глины; 3 — Аравийское море; 4 — Охотское море; 5 — Тихий океан;

б — пробы, богатые пиритом, содержащие свободный H_2S : 1 — Черное море; 2 — Готландская впадина; 3 — пролив Лонг-Айленд

чения содержания истинно элементной серы мы пересчитали на общий состав сульфида, выразив его в форме FeS_n . Полученные результаты приведены на рис. 6.5, на котором по оси абсцисс дано содержание $S_{\text{сульфид}}$, а по оси ординат — значения n в формуле сульфида. На рис. 6.5, помимо проб сульфидных илов (38 проб в левой части рисунка с $S_{\text{сульфид}} < 1,5\%$), приведены наши данные для полутвердых сгустков сульфидов (4 пробы с $S_{\text{сульфид}} < 20\%$) и для конкреций сульфидов из Черного моря (9 проб) [266].

Как видно из рисунка, состав кислоторастворимых сульфидов осадков и конкреций сульфидов изменяется от $FeS_{1,04}$ до $FeS_{1,33}$. Только в одной пробе величина n получилась более 1,33. Не исключено, что это результат аналитической ошибки. В противном случае мы должны признать, что в этой пробе присутствует значительная часть трисульфида железа, для которого $n = 1,5$.

Поскольку $S_{\text{сульфид}}$ является основной формой восстановленной серы, то содержание ее характеризует меру поступления сероводорода в осадки, так же как в осадках, практически не содержащих кислоторастворимых сульфидов, содержание $S_{\text{пирит}}$ практически отвечает ΣS_{H_2S} . Для обсуждения безразлично поступает ли H_2S в ходе диффузии или образуется на месте.

Если на графике (рис. 6.5) рассматривать данные только для рассеянного сульфида в осадках, то, несмотря на разброс точек, видно, что в составе FeS_n наблюдается отчетливый рост индекса n с увеличением поступления сероводорода. Фактически это означает увеличение S^0 в составе сульфида с ростом $S_{\text{сульфид}}$, показанное на рис. 6.4. Пробы с $S_{\text{сульфид}} < 0,1\%$ и $n < 1,1$ на графике представлены главным образом осадками Аравийского моря (ст. 1960, 1961). Выше отмечалось, что эти осадки характеризуются аномально высоким содержанием Fe^{2+} в иловых водах. В таких усло-

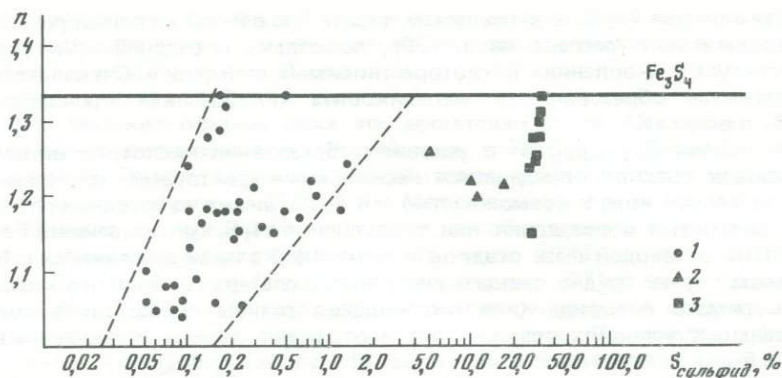


Рис. 6.5. Общая формула кислоторастворимых сульфидов FeS_n в осадках (1), полутвердых густках (2) и конкрециях (3)

виях первые порции H_2S , реагируя с Fe^{2+} , образуют сульфид, близкий по составу к моносulfиду FeS . Это объясняет место этих проб на графике в системе $FeS_n - S_{\text{сульфид}}$ (рис. 6.5), но не позволяет понять отчетливую зависимость S^0 от $S_{\text{сульфид}}$, установленную для указанных станций ранее [192].

Поэтому взаимодействие H_2S с Fe^{2+} иловой воды можно рассматривать только как первый этап образования кислоторастворимых сульфидов железа. Следующим этапом, а при отсутствии аномалий в содержании железа в иловой воде — главным этапом будет взаимодействие H_2S с железом твердой фазы осадков. Состав продуктов взаимодействия будет зависеть от соотношения реакционноспособных форм $Fe(II)$ и $Fe(III)$ в составе осадков и от кинетики реакций H_2S с этими формами железа. Что касается форм $Fe_{\text{реакц}}$, то в восстановленных осадках $Fe(II)$ всегда преобладает над $Fe(III)$, потому что переход $Fe(III) \rightarrow Fe(II)$ опережает процесс сульфатредукции. Судя по зависимостям, отмеченным на рис. 6.4 и 6.5, взаимодействие H_2S с $Fe(II)$ осадков опережает реакции с $Fe(III)$. В противном случае мы имели бы на рис. 6.5 зависимость, обратную наблюдаемой, и, кроме того, первые порции сульфида имели бы состав, близкий к $FeS_{1,5}$ (образование Fe_2S_3 или распад его по первой реакции (см.с. 130)). Распад трисульфида по второй и третьей реакциям исключается, так как пробы практически не содержат пирита.

Тем не менее ограниченное взаимодействие H_2S и $Fe(III)$ осадков происходит, о чем свидетельствует присутствие S^0 в составе сульфидов. В анаэробных условиях, при которых образуются и сохраняют стабильность кислоторастворимые сульфиды, $Fe(III)$ реакционноспособного и даже обломочного комплекса осадков является единственным возможным окислителем H_2S до S^0 .

Таким образом, при взаимодействии H_2S с железом в анаэробных условиях на первом этапе (реакции с Fe^{2+} иловой воды) образуется сульфид, близкий по составу к моносulfиду. С увеличением поступления H_2S начинается взаимодействие с $Fe(II)$ и $Fe(III)$ твердой фазы осадков и здесь возможно образование как FeS , так и Fe_2S_3 (или $2FeS + S^0$). Количество серы в "общем" сульфиде (FeS_n) или смеси сульфидов всегда будет меньше, чем в $FeS_{1,5}$. Принимая во внимание обычно значительное преобладание $Fe(II)$ над $Fe(III)$ в составе реакционноспособного железа осадков, нельзя ожидать присутствия значительных количеств $Fe(III)$ в составе сульфидов. Имеющиеся данные исключают распад возможно

образующегося Fe_2S_3 с выделением пирита (по второй и третьей реакциям предполагаемого распада на с. 130), поскольку последний практически отсутствует в скоплениях кислоторастворимых сульфидов. Следовательно, исключается образование и мельниковита (Fe_3S_4) как производного Fe_2S_3 в осадках.

Отношение $S_{\text{сульфид}}/S^0$ в условиях образования кислоторастворимых сульфидов осадков определяется несколькими факторами: содержанием Fe^{2+} в иловой воде и возможностью его поступления из соседних горизонтов, скоростью образования или поступления H_2S , соотношением $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ в твердой фазе осадков и кинетикой взаимодействия их с H_2S . В таком случае трудно ожидать постоянства состава рассеянного кислоторастворимого сульфида (или соотношения разных сульфидов в смеси) в реальных условиях осадков, что и отражают данные, приведенные на рис. 6.5.

По существу, речь идет о составе гидротроилита. Как видно из приведенных данных, гидротроилит нельзя считать моносульфидом железа. Он представляет собой либо сульфид, не имеющий постоянного состава, либо смесь сульфидов в переменных соотношениях. Принимая во внимание данные о кристаллических разностях кислоторастворимых сульфидов, приведенные выше, и сведения, полученные о валовом составе сульфидов в осадках, проще всего и очень заманчиво считать гидротроилит смесью неокристаллизованных (или скрытокристаллических) сульфидов — маккинавита FeS и мельниковита (грейгита) Fe_3S_4 . Аналогичным образом поступил Р. Бернер [319, 374], интерпретируя наши данные о составе сульфидных конкреций новозвксинских отложений Черного моря, в которых единственной кристаллической фазой согласно результатам рентгеновского анализа, выполненного Г.А. Сидоренко, является мельниковит. По мнению Г.А. Сидоренко, маккинавита в этих образованиях нет, но практически всегда присутствует примесь рентгеноаморфной фазы. Микроскопическое изучение конкреций, выполненное А.П. Полушкиной, также не позволяет утверждать наличие двух кристаллических фаз.

Состав сульфидов железа в конкрециях и полутвердых сгустках изменяется от $\text{FeS}_{1,15}$ до $\text{FeS}_{1,33}$ (см. рис. 6.5, а также подраздел 6.2), как и в большинстве проб рассеянного в осадках сульфида железа. Следовательно, данные рис. 6.5 подтверждают сделанный ранее вывод [266, 318], что конкреции образуются в результате агломерации, дегидратации и кристаллизации коллоидного рентгеноаморфного сульфида вмещающих конкреции осадков (прослоев, линз), конкреции наследуют состав исходного сульфида осадков. Если в конкрециях не обнаружено других сульфидов, кроме мельниковита, то, во-первых, мы должны признать, что состав его может изменяться по крайней мере в указанных выше пределах, т.е. от $\text{FeS}_{1,15}$ до $\text{FeS}_{1,33}$ и, во-вторых, во вмещающих осадках в составе рентгеноаморфных сульфидов отсутствует другой сульфид железа, кроме мельниковит-геля (по терминологии Б. Досса).

Если вспомнить результаты лабораторных экспериментов по превращению маккинавита в мельниковит, о которых шла речь выше, то нельзя исключить возможности расширения состава мельниковита (в природных образованиях) за счет уменьшения n в формуле FeS_n по сравнению с указанным. Факты обнаружения маккинавита в природных образованиях, в том числе в современных осадках, однако, призывают к осторожности в такого рода предположениях. Неопределенность состава мельниковита в природных и синтетических образованиях затрудняет в настоящее время окончательное заключение о составе гидротроилита в морских и океанских осадках. По-видимому, сейчас правильнее считать гидротроилит исходным

рентгеноаморфным сульфидом железа неопределенного переменного состава. Альтернатива этому — смесь рентгеноаморфных мельниковита и маккинавита в производных отношениях.

Находки кристаллических разновидностей кислоторастворимых сульфидов железа в морских осадках пока что достаточно редки. Маккинавит был обнаружен Р. Бернером в приливной зоне близ Бостона (США) [319], а также А.Ю. Леин на одной из станций гемипелагических осадков Тихого океана вместе с пиритом [376, 377]. Мельниковит встречается несколько чаще. Помимо конкреций Черного моря, он обнаружен в голоценовых и позднеледниковых осадках Балтийского моря [378], в осадках ряда станций Тихого океана и Калифорнийского залива [377], а также Красного моря [379]. Рассеянные кислоторастворимые сульфиды в осадках, как показано выше, распространены значительно шире. Причинами, препятствующими кристаллизации сульфидов из рентгеноаморфной массы, по видимому, могут быть низкие концентрации сульфидов в массе осадка, затрудняющие агломерацию и последующую кристаллизацию, а также низкая температура осадков (9°C в Черном море, $\sim 2^{\circ}\text{C}$ в океане). Даже в лабораторных условиях при проведении синтеза для ускорения получения кристаллических фаз прибегают к повышению температуры до $40\text{--}60^{\circ}\text{C}$.

6.2. Конкреции сульфидов железа

Концентрирование сульфидов с образованием конкреций и стяжений встречается в современных осадках чрезвычайно редко. Можно сказать, что сульфидное конкрециеобразование не характерно для современных осадков. До настоящего времени в литературе существует лишь несколько упоминаний о находках и изучении конкреций сульфидов железа, причем большинство из них относятся к Черному морю.

Первые конкреции сульфидов железа в Черном море были найдены еще в конце прошлого века Н.И. Андрусовым. А.Г. Титов [316] установил, что на $\sim 91\%$ они состоят из дисульфида железа, остальное количество представлено примесью глинистого материала. Во время проведения Датской океанографической экспедиции (1900—1910 гг.) на одной из станций вблизи Босфора также были обнаружены желвачки пирита [380]. Микростяжения кислоторастворимых сульфидов в форме темно-серых шариков, нацело растворяющихся в HCl с выделением H_2S , наблюдал Э.А. Остроумов [14] в осадках сероводородной зоны Черного моря.

Первые макроконкреции кислоторастворимого сульфида были получены в 1956 г. во время экспедиции на НИС "Академик С. Вавилов" из новозвксинских отложений материкового склона в районе Сухуми [327]. Химическое и последующее рентгенографическое исследование позволило установить, что основным сульфидным минералом этих образований является мельниковит [318, 328].

Обширный материал, позволивший не только более или менее детально изучить химический состав сульфидных конкреций, но и представить механизм их образования, был получен автором совместно с Э.А. Остроумовым во время Черноморской экспедиции НИС "Витязь" в 1960 г. [266]. Конкрекции и микроконкреции мельниковита (грейгита) в новозвксинских осадках Черного моря, аналогичные описанным нами, были обнаружены американской экспедицией в Черном море в 1969 г. на НИС "Атлантис II" [374].

В одной из экспедиций 1968 г. при работе в области материкового склона Анатолийского побережья Черного моря в верхнем слое новозвкс-

синских отложений, обнаженных на поверхности дна сероводородной зоны моря, были найдены конкреции пирита и мельниковита, морфологически отличающиеся от изученных ранее [375, 381].

Автор наблюдал единичные конкреции пирита (размером с гречишное зерно или мелкий горох) в толще восстановленных осадков при экспедиционных работах в Средиземном и Тасмановом морях. Недавно описаны сравнительно крупные трубчатые конкреции пирита (длиной до 5 см, диаметром до 1 см) в керне глубоководного бурения области Галапагосского поднятия в Тихом океане [382].

Из этих немногочисленных случаев сульфидного конкрециеобразования детально изучены лишь конкреции Черного моря, для которых имеются данные, позволяющие представить условия их образования, а также результаты химического и рентгенографического исследований.

Сульфидные конкреции Черного моря обнаруживаются в верхнем горизонте новозвксинских осадков в слоях черного ила, резко обогащенных гидротроилитом. Морфология встречаемых образований сульфидов различна (рис. 6.6). В толще илов наряду с крупными и мелкими очень твердыми конкрециями встречаются полутвердые сгустки, сравнительно легко раздавливаемые пальцами. Иногда внутри таких сгустков при раздавливании ощущаются мелкие твердые образования (микроне конкреции).

Хорошо оформленные твердые конкреции сульфидов встречаются либо неправильной угловатой (рис. 6.6, а, б), либо близкой к шарообразной (рис. 6.6, в, г) формы. Обычно шарообразные конкреции более мелкие, максимально до 3—4 мм в диаметре. В отличие от конкреций неправильной формы, которые после очистки от вмещающего ила окрашены в тусклый черный цвет, шарообразные конкреции часто имеют металлический блеск (под биноклем окрашены в латунно-желтый цвет). При рассмотрении под биноклем поверхность конкреций неправильной формы и части шаровидных имеет микроглобулярную структуру. Обе разновидности сильно магнитны, что в значительной мере облегчает выделение мелких конкреций.

Полутвердые стяжения сульфидов разного размера обычно неправильной формы (рис. 6.6, в, д, е), окрашены в тусклый землистый черный цвет, при рассмотрении под биноклем поверхность их не имеет выраженных определенных структур, постоянным магнитом не притягиваются. После измельчения из общей массы можно выделить некоторое количество магнитных микроне конкреций.

Отношение материала конкреций и полутвердых сгустков к разбавленной соляной кислоте различно. Полутвердые сгустки быстро растворяются на холоду с бурным выделением H_2S , а конкреции начинают заметно растворяться (в растертом состоянии) только при повышенных температурах.

Нахождение в слое ила, обогащенного гидротроилитом, одновременно полутвердых сгустков, микро- и макроне конкреций сульфидов железа позволяет предположить, что именно повышенные содержания кислоторастворимого сульфида в таких прослоях являются источником вещества для образования конкреций. Это предположение, в свою очередь, позволяет разделить проблему образования сульфидных конкреций на две взаимосвязанные части: образование гидротроилитового горизонта в верхней части новозвксинских осадков Черного моря и формирование стяжений и конкреций сульфидов внутри этого горизонта. Вопросы изучения закономерностей образования гидротроилитового горизонта посвящены работы Н.М. Страхова [213] и автора [264, 266, 383].

Как известно, верхний слой осадков Черного моря подразделяется

на три стратиграфических горизонта: верхний — собственно современные осадки, средний — древнечерноморские и нижний — новозвксинские. Смена новозвксинских отложений древнечерноморскими датируется возрастом ~ 8000 лет [262] и совпадает с прорывом в Черное море средиземноморских вод через Босфор, засолением моря и началом современного сероводородного заражения вод бассейна [384, 385].

Новозвксинские отложения характеризуются невысоким содержанием $ОВ$; они имеют восстановленный характер, но со слабым развитием восстановительных процессов по сравнению с покрывающими их осадками. Комплекс данных по составу и содержанию форм железа и серы позволяет с достаточной уверенностью утверждать, что новозвксинские осадки не имели свободного H_2S в толще, т.е. не были насыщены в отношении сероводорода, и потому основной формой реакционноспособного железа в них является несulfидное двухвалентное железо [213, 266, 385, 386]. Свободный H_2S , который в настоящее время обнаруживается в верхней пачке новозвксинских осадков, как уже говорилось выше (см. главу 4), является миграционным, поступающим диффузионным путем из покрывающих древнечерноморских и современных отложений. Прослой новозвксинских осадков, резко обогащенный гидротроилитом и вмещающий конкреции sulfидов, располагается на границе (или вблизи нее) исчезновения свободного H_2S в осадках. Имеющиеся данные показывают, что глубина залегания гидротроилитового слоя от поверхности изменяется от 60 до 350 см, но он всегда располагается в верхней части новозвксинских отложений. Мощность слоя новозвксинских осадков, затронутых влиянием миграционного сероводорода, изменяется от 20—30 см до ~150 см.

Этот факт установлен многими исследованиями колонок осадков сероводородной и кислородной зон моря. Примером такого рода могут служить две колонки из глубоководной части сероводородной зоны моря, в которых изучено распределение отдельных форм серы и суммы производных сероводорода по вертикали отложений и расположение гидротроилитового горизонта, вмещающего конкреции. Из рис. 6.7 видно, что, во-первых, новозвксинские осадки обеднены восстановленной серой примерно на порядок (на рисунке логарифмическая шкала концентраций) по сравнению с современными и древнечерноморскими; во-вторых, конкреционный прослой приурочен к горизонту исчезновения свободного H_2S (иногда в нем еще наблюдается концентрация $H_2S < 0,1$ мг/л); в-третьих, соотношения форм серы в гидротроилитовом горизонте аномальны по сравнению с другими горизонтами отложений. Эта необычность состава форм серы определяется очень высоким содержанием sulfидной (и отчасти элементной) серы, в то время как содержание пирита находится на уровне, свойственном расположенным ниже новозвксинским осадкам, куда не проникал диффузионный H_2S .

Представления об изменении состава форм серы в гидротроилитовых прослоях дают данные табл. 6.1, по которым видно, что sulfидная сера является основной формой и, по-существу, определяет уровень содержания суммы восстановленных форм серы в таких прослоях. В большинстве образцов второй по значению формой является элементная сера — ее содержание повышается с ростом концентрации sulfидной серы, как это было показано на рис. 6.4.

Также аномален в гидротроилитовых прослоях состав реакционноспособных форм железа, что можно видеть из данных рис. 6.8 [383]. Колонка осадков ст. 28 (1253) взята в кислородной зоне моря на Каламитском поле железо-марганцевых конкреций. Горизонт 274—276 см (гидротроилитовый прослой) отличается необыкновенно высоким содержанием $Fe_{\text{sulfид}}$ в

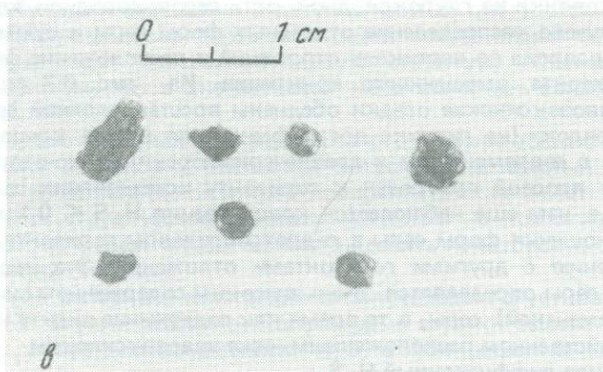
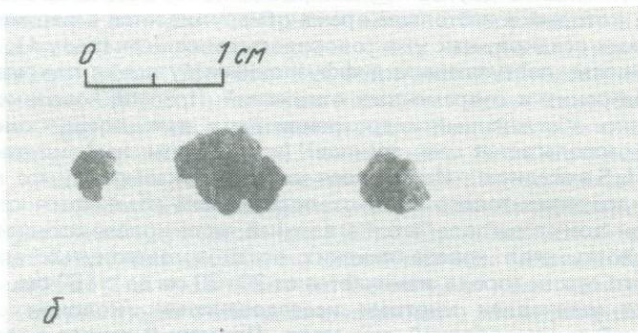
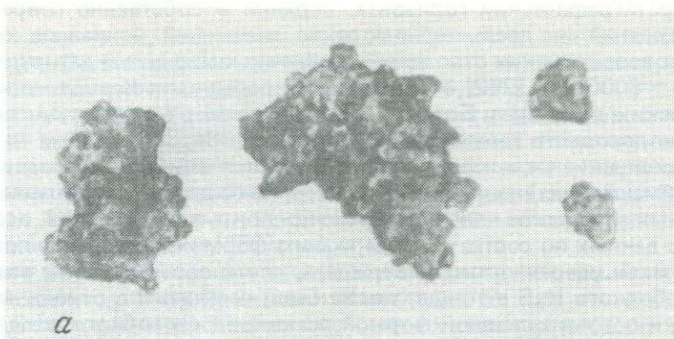
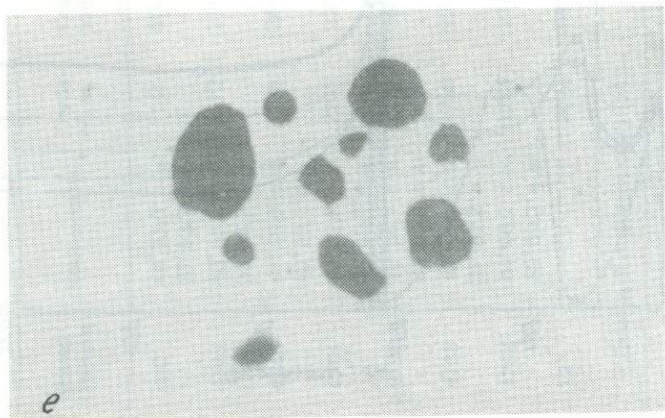
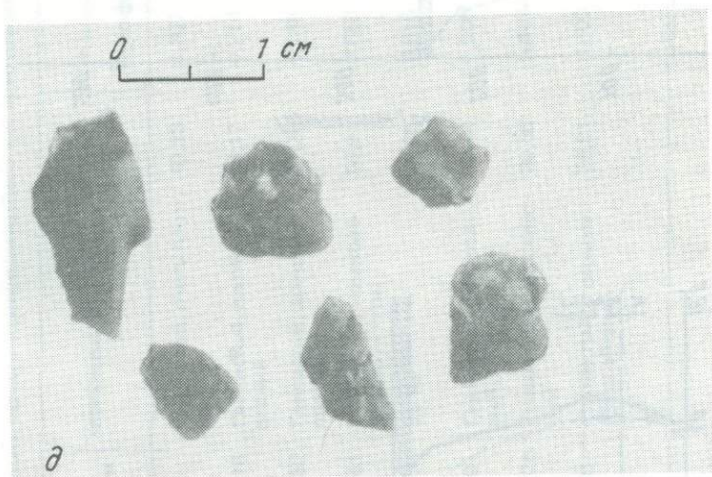
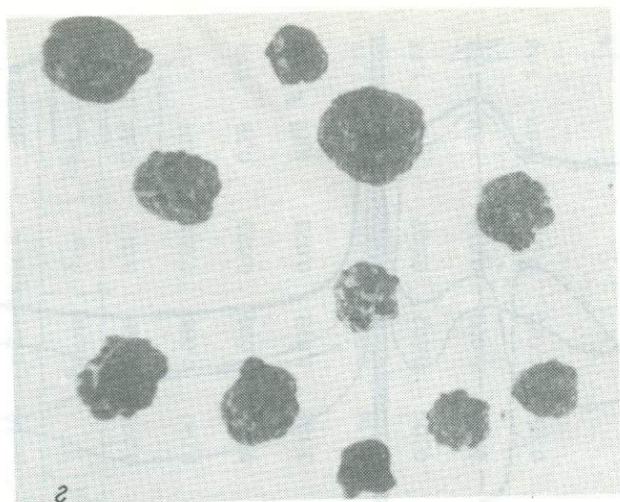


Рис. 6.6. Конкреции и полутвердые сгустки сульфидов железа из гидротроилитового горизонта новозвксинских осадков Черного моря

а — конкреции, ст. 15, горизонт 335—337 см (образец I в табл. 6.2); *б* — конкреции, ст. 4740, горизонт 211—218 см (образец II в табл. 6.2); *в* — конкреции (шаровидные) и полутвердые стяжения (неправильной формы), ст. 4740, горизонт 211—218 см и ст. 4745, горизонт 266—282 см (образцы III—V в табл. 6.2); *г* — конкреции (увеличено в 6 раз), ст. 4751, горизонт 238—241 см и ст. 4752, горизонт 359—379 см (образцы VIII и IX в табл. 6.2); *д* — крупные полутвердые стяжения, ст. 4745, горизонт 266—282 см (образец VII в табл. 6.2); *е* — мелкие полутвердые стяжения (увеличено в 12 раз), ст. 4745, горизонт 266—282 см (образец VI в табл. 6.2) и ст. 4753, горизонт 82—109 см (образец X в табл. 6.2)



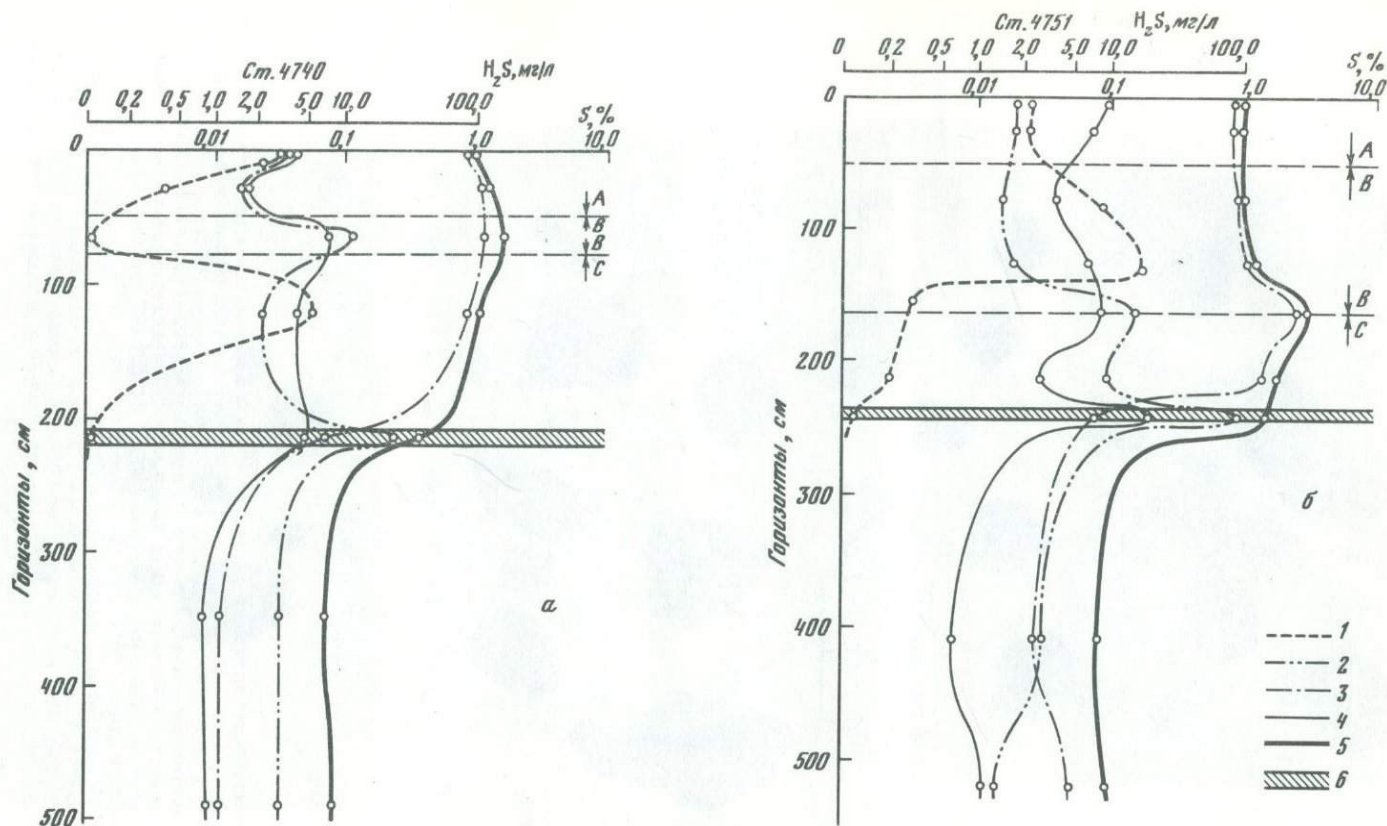


Рис. 6.7. Распределение форм серы по вертикали осадков сероводородной зоны Черного моря

Отложения: А — современные, В — древнечерноморские, С — новоэвксинские. Формы серы: 1 — свободный H_2S ; 2 — $S_{\text{сульфид}}$; 3 — $S_{\text{ширит}}$; 4 — S^0 ; 5 — ΣS_{H_2S} ; 6 — конкреционный гидротроилитовый прослой.

Таблица 6.1

Соединения серы в прослоях черного конкреционного ила новозвксинских осадков Черного моря

Номер станции	Координаты	Глубина, м	Горизонт, см	Характеристика осадка	Влажность, %	Содержание форм серы, %					n в FeS _n
						S _{сульфид}	S ⁰	S _{пирит}	S _{орг}	ΣSH ₂ S	
420	44° 23,6' с.ш., 37° 53,2' в.д.	1141	60—70	Глинистый, очень плотный	40,33	0,307	0,073	0,038	0,017	0,44	1,21
4740	43° 55,7' с.ш., 33° 36,3' в.д.	2012	211—218	Глинистый, плотный, вязкий	36,17	0,214	0,047	0,065	0,016	0,34	1,17
4745	41° 45,0' с.ш., 40° 30,1' в.д.	1738	266—282	Глинистый, довольно плотный	47,28	0,189	0,045	0,020	0,023	0,28	1,19
4751	43° 12,6' с.ш., 33° 50,6' в.д.	2222	238—241	Глинистый, комковатой структуры	58,91	0,858	0,183	0,073	0,023	1,14	1,20
4752	42° 58,1' с.ш., 33° 57,2' в.д.	2216	359—379	То же	48,95	0,615	0,116	0,064	0,026	0,82	1,17
4753	43° 18,0' с.ш., 31° 32,2' в.д.	1750	82—109	Глинистый, однородный, плотный	49,44	1,205	0,227	0,022	0,022	1,48	1,18
1253	44° 46,2' с.ш., 32° 50,2' в.д.	126	274—276	Глинистый, очень плотный	30,35	1,244	0,295	0,023	0,016	1,58	1,23
12*		2078	95—100	Глинистый, с серыми прослойками	56,91	0,500	0,100	0,020	0,010	0,63	1,18

* Данные Э.А.Остроумова [14].

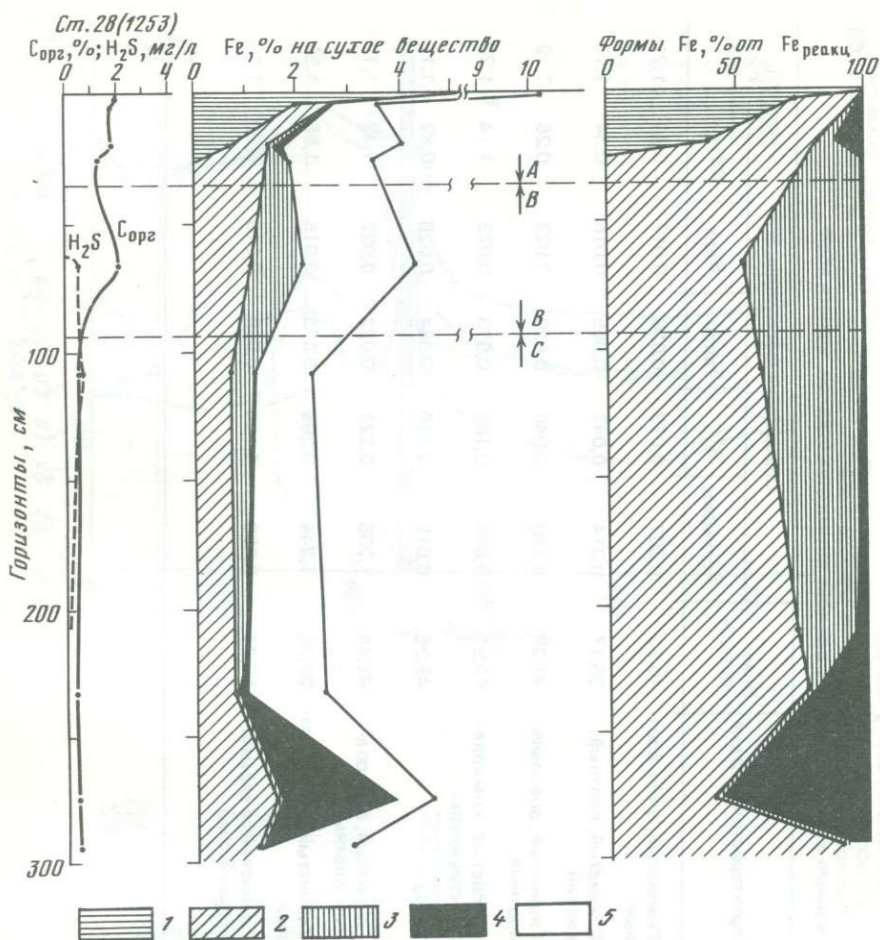


Рис. 6.8. Распределение форм $Fe_{реакц}$, $C_{орг}$ и свободного H_2S по вертикали осадков кислородной зоны Черного моря
 Формы $Fe_{реакц}$: 1 — Fe^{3+} ; 2 — Fe^{2+} ; 3 — $Fe_{пирит}$; 4 — $Fe_{сульфид}$; 5 — $Fe_{обломочное}$; А, В, С — см. рис. 6.7

составе $Fe_{реакц}$. В колонке наблюдаются два диагенетических максимума валового и реакционноспособного железа: один располагается на поверхности дна и вмещает железо-марганцевые конкреции, второй — гидротроилитовый горизонт. Природа поверхностного максимума подробно разобрана в связи с проблемой образования железо-марганцевых конкреций в Черном море [265]. Формирование его объясняется перераспределением железа в иловой воде между восстановленной и окисленной зонами осадков, окислением $Fe(II)$ и накоплением в поверхностном слое в виде свежесажденного гидроксида $Fe(III)$. Гидротроилитовый горизонт также обогащен железом. На уровне валового Fe (4,62% на сухое вещество) это обогащение составляет 1,5–2 раза по сравнению с выше- и нижерасположенными осадками. При сравнении содержаний $Fe_{реакц}$ (3,80%) обогащение достигает $\sim 3 \div 3,5$. Из рис. 6.8 видно, что обогащение железом гидро-

троилитового прослоя обеспечивается только за счет $\text{Fe}_{\text{сульфид}}$, содержание которого здесь составляет 2,17%. На остальных горизонтах колонки $\text{Fe}_{\text{сульфид}}$ имеет концентрации 0,01—0,20% в расчете на сухое вещество.

Приведенные данные однозначно указывают, что гидротроилитовые прослой в верхней части новозвксинских осадков Черного моря имеют диагенетическую природу и образование их происходит в результате перераспределения реакционноспособного железа и сульфидной серы в толще отложений.

Основными процессами в образовании гидротроилитовых прослоев, как указывал Н.М. Страхов [213], являются встречная миграция свободного H_2S сверху из древнечерноморских отложений и Fe(II) иловых вод из подстилающих прослой горизонтов новозвксинских отложений. Взаимодействие H_2S и Fe(II) в условиях, исключающих присутствие других окислителей, кроме незначительных количеств Fe(III) в составе реакционноспособного железа, и приводит к образованию локальных горизонтов, резко обогащенных кислоторастворимым сульфидом железа. Отсутствие окислителей и постоянный недостаток сероводорода неблагоприятны для образования пирита. Нельзя исключить и дополнительное поступление сульфида железа в прослой за счет миграции коллоидного сульфида со свободным H_2S из вышележащих новозвксинских осадков, на что указывал в свое время А.Д. Архангельский [317].

Результаты химического исследования конкреций и стяжений сульфидов железа приведены в табл. 6.2. Общее содержание железа, серы и величина нерастворимого остатка определялись из одной навески, из отдельной навески было определено содержание карбонатного углерода. Определение отдельных форм серы в конкрециях проводили по схеме, описанной ранее [240].

Как видно из табл. 6.2, конкреции (образцы I—III, V, VIII, IX) являются в основном соединениями железа и серы. Примесь несulfидного материала, состоящего из глинистого и карбонатного вещества, невелика. Примесь глинистого материала, характеризующаяся величиной нерастворимого остатка, изменяется в конкрециях от 0,6 до 5,1%. Пересчет содержания CO_2 на FeCO_3 дает содержание в конкрециях от 1,4 до 9,7%. Что касается полутвердых стяжений и сгустков (образцы IV, VI, VII, X, XI), то они также очень сильно обогащены сульфидами железа, однако примесь глинистого материала здесь весьма существенна и величина нерастворимого остатка изменяется от 19,2 до 40%. В полутвердых стяжениях также присутствует карбонат железа (образец VI). Пересчет карбонатности на FeCO_3 сделан на основании данных спектрального анализа, который показал, что содержание Ca, Mg, Mn изменяется в конкрециях и стяжениях в пределах сотых долей процента.

По данным табл. 6.2 можно проследить за механизмом стягивания сульфидов железа, следствием чего является образование полутвердых сгустков, а затем кристаллических конкреций. На рис. 6.9 показана зависимость общего содержания железа и серы в конкрециях и стяжениях от величины нерастворимого остатка. Несмотря на то что в таблице приведены данные не для одного конкреционного прослоя, а для прослоев шести станций, расположенных в разных частях моря, на рисунке видна четко выраженная обратная зависимость содержания Fe и S от величины примеси глинистого материала. Это, несомненно, указывает, что конкреции сульфидов, имеющие кристаллическую структуру, образуются не сразу, что процесс протекает постепенно и осуществляется в несколько стадий.

Образование конкреций начинается со стягивания коллоидных сульфидов железа в полутвердые сгустки, сцементированные, по-видимому, са-

Таблица 6.2

Химический состав сульфидных конкреций и стяжений

Номер образца	Номер станции	Глубина, м	Горизонт, см	Характеристика конкреций	Содержание, %	
					S _{общ}	Fe _{общ}
I	15	540	335—337	Конкреции черного цвета, неправильной формы, очень твердые (рис. 6.6, а)	38,30	54,50
II	4740	2012	211—218	То же, но более мелкие (рис. 6.6, б)	37,72	53,68
III	4740	2012	211—218	Конкреции черного цвета, округлой формы, твердые (рис. 6.6, в)	30,36	52,48
IV	4740	2012	211—218	Стяжения черного цвета, полутвердые, неправильной формы (рис. 6.6, в)	21,24	39,97
V	4745	1738	266—282	Конкреции черного цвета, округлой формы, очень твердые (рис. 6.6, в)	39,04	53,16
VI	4745	1738	266—282	Стяжения черного цвета, полутвердые, мелкие (рис. 6.6, в)	19,07	28,55
VII	4745	1738	266—282	Стяжения черного цвета, полутвердые, крупные (рис. 6.6, д)	13,38	21,48
VIII	4751	2222	238—241	Конкреции черного цвета, округлой формы, мелкие (рис. 6.6, з)	39,44	53,38
IX	4752	2216	359—379	То же	37,87	55,74
X	4753	1750	82—109	Стяжения черного цвета, полутвердые, мелкие (рис. 6.6, в)	13,26	21,50
XI	13* ²	2108	248—250	Ил с включениями и микроконкрециями черного цвета	Не опр.	Не опр.

*¹ Н.о. — нерастворимый остаток. *² Данные Э.А.Остроумова [14].

мим сульфидом. Сгустки эти могут быть различной величины и неоднородными по составу, так как внутри них происходит дальнейшая концентрация сульфидов вокруг более мелких центров. Это отчасти подтверждается данными анализа образцов со ст. 4745, где мелкие полутвердые стяжения (образец VI) более обогащены серой и железом, чем крупные (образец VII), и мелкие стяжения содержат меньше примеси глинистого материала. Превращение полутвердых сгустков в конкреции с кристаллической структурой сульфидов происходит лишь после еще большего концентрирования сульфидов железа, уплотнения, дегидратации, кристаллизации и практически полного очищения от примеси глинистого материала вмещающих осадков.

Как видно из табл. 6.2, основной формой серы в этих образованиях является сульфидная сера. Значительное количество составляет элементная

Содержание, %		Формы соединений серы, %							n в FeS _n
CO ₂	H.O. *1	S _{сульфид}	S ⁰ _{общ}	S _{пирит}	S _{сульфат}	истинно элементная серы	Σ S		
0,78	4,50	30,21	8,43	0,09	0,035	0,25	38,77	1,28	
		29,87	8,24	0,14	0,035	0,25	38,29	1,28	
		31,20	9,55	0,06	0,035	0,25	40,85	1,31	
1,48	1,31	28,23	7,12	2,00	0,04	0,34	37,39	1,25	
		28,76	7,14	1,89	0,05	0,19	37,84	1,25	
5,02	5,12	26,52	3,85	0,05	0,02	0,14	30,44	1,15	
He опр.	19,27	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	
He опр.	1,73	24,70	5,94	8,55	Следы	0,08	39,19	1,24	
0,97	28,41	15,26	3,42	0,76	0,05	He опр.	19,49	1,22	
He опр.	40,04	10,95	2,45	0,15	0,05	He опр.	13,60	1,22	
1,35	0,58	29,67	9,77	0,33	0,02	0,20	39,79	1,33	
3,58	0,76	29,20	8,63	0,21	0,03	0,10	38,07	1,30	
He опр.	39,22	11,01	2,19	0,18	0,05	He опр.	13,43	1,20	
He опр.	He опр.	5,20	1,39	0,07	0,09	He опр.	6,66	1,26	

серы, выделяющаяся в ходе разложения сульфидов (общая элементная серы). Содержание истинно элементной серы, выделяемой из пробы до кислотного разложения, невелико и изменяется в конкрециях от 0,1 до 0,34%. Определить истинно элементную серу в полутвердых стяжениях не удастся: в ацетоновый экстракт попадает значительное количество коллоидного сульфида железа. Содержание пиритной серы в большинстве образцов невелико (0,05—0,33%) и не превышает ее содержания во вмещающих черных илах. Однако в некоторых пробах (образцы II, V, VI) концентрация пирита значительно повышена. Содержание сульфатной серы в стяжениях и конкрециях незначительно. Нельзя исключить частичное образование сульфатов за счет окисления при растирании пробы во время подготовки ее к анализу.

Таким образом, основу в составе сульфидных конкреций новозвксин-10. Зак. 2181

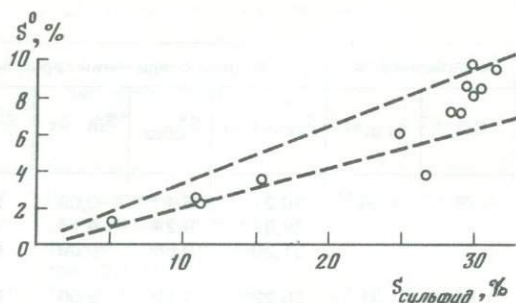
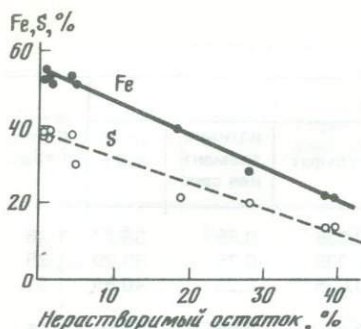


Рис. 6.9. Зависимость общего содержания железа и серы от величины нерастворимого остатка в стяжениях и конкрециях сульфидов железа

Рис. 6.10. Взаимосвязь между сульфидной и элементарной серой в полутвердых стяжениях и конкрециях сульфидов железа в осадках Черного моря

ских отложений Черного моря составляют кислоторастворимые сульфиды железа с разной (редко значительной) примесью пирита и карбоната железа. В составе кислоторастворимых сульфидов преобладает соединение, при кислотном разложении которого выделяется элементарная сера (мельниковит). Для полутвердых сгустков и конкреций наблюдается такая же хорошо выраженная взаимосвязь между содержаниями сульфидной и элементарной серы (рис. 6.10), которую мы наблюдали ранее для рассеянных сульфидов в черных илах морей и океанов (см. рис. 6.4). Зависимость на рис. 6.10 построена по данным табл. 6.2. Коэффициент парной корреляции для 13 проб равен 0,95.

Результаты, представленные на рис. 6.4 и 6.10, дополняя друг друга, объединяют все возможные заметные концентрации кислоторастворимых сульфидов в осадках морей и океанов от 0,05 до 40% в расчете на серу. Они демонстрируют универсальность установленной закономерности состава кислоторастворимых сульфидов в современных морских осадках.

Это означает, что сульфидные конкреции наследуют состав рассеянного сульфида осадков. Следовательно, в процессе образования конкреций, начиная от рассеянного сульфида вмещающих осадков, через полутвердые сгустки и стяжения происходит агрегация коллоидных рентгеноаморфных сульфидов, приводящая к значительному обогащению благодаря очищению от глинистого материала, но не сопровождающаяся изменениями состава, а на первом этапе (до стяжений) появлением кристаллической структуры. Кристаллическая структура сульфидов практически без изменения химического состава появляется (проявляется?) только на последнем этапе — при образовании ядер и росте конкреций.

Рентгенографическое и минералогическое изучение конкреций было проведено Г.А. Сидоренко и А.П. Полушкиной* (образцы I—III, V, VII, IX), которое показало, что сульфид железа представлен в них мельниковитом (табл. 6.3). В образце V (~16% FeS_2 по химическим данным) отмечено присутствие значительного количества пирита, однако в образце II (~4% FeS_2) пирит не обнаружен. Для полутвердых стяжений были получены следующие результаты: образец IV — кварц, мельниковит, рентгеноаморфная фаза; образец VI — кварц, мельниковит, пирит (очень слабо)

* Работа проведена во Всесоюзном институте минерального сырья (ВИМС).

рентгеноаморфная фаза; образец VII — кварц, гидрослюда и рентгеноаморфная фаза; образец X — кварц, мельниковит (?), рентгеноаморфная фаза. При сравнении этих результатов с данными химического исследования можно отметить, что при содержании мельниковита в полутвердых стяжениях порядка 13% рентгенографически он не идентифицируется (образцы VII и X), но для стяжений с 20% серы определяется надежно, несмотря на значительную часть рентгеноаморфной (сульфидной?) фазы.

Микроскопические исследования материала конкреций, по данным А.П.Полушкиной, показали монофазность сульфида, что наряду с результатами рентгеновского анализа позволяет констатировать отсутствие других кислоторастворимых сульфидов, кроме мельниковита.

Последнее ставит под сомнение утверждение Р. Бернера [319, 374], высказанное на основании анализа рентгенограммы, что в материале конкреций наряду с мельниковитом (грейгитом) присутствует маккинавит, хотя и в подчиненном количестве. Возможно, что Р. Бернера ввел в заблуждение наше неверное представление о составе конкреций [266, 318] как смеси мельниковита (FeS_2 по Б. Доссу и Г. Леппу) и моносульфида железа.

В последней графе табл. 6.2 рассчитана валовая формула кислоторастворимого сульфида (FeS_n) в стяжениях и конкрециях по итогам химического анализа. Содержание истинно элементной серы для конкреций при расчете было исключено. Из таблицы видно, что общая формула сульфида изменяется для разных образцов от $\text{FeS}_{1,15}$ до $\text{FeS}_{1,33}$, т. е. в том же интервале значений n , который был определен для рассеянных сульфидов в черных илах осадков (см. рис. 6.5). Следует отметить, что в ходе стягивания в сгустки и конкреции некоторое изменение формулы сульфида все-таки наблюдается. При сравнении данных табл. 6.1 и 6.2 для одних горизонтов можно отметить, что от илов к конкрециям формула сульфида изменяется в сторону увеличения n .

Так, для ст. 4745 (горизонт 266—282 см) n изменяется следующим образом: илы (1,19)—стяжения (1,22)—конкреции (1,24). Аналогично и для проб других станций. Иначе говоря, в ходе образования конкреций сульфид железа в них относительно обогащается серой по сравнению с вмещающим илом.

Как отмечалось выше, вопрос о природе кислоторастворимого сульфида в осадках и конкрециях не имеет однозначного решения. Если мы принимаем, что в конкрециях отсутствуют другие сульфиды, кроме мельниковита, то должны согласиться, что мельниковит при наличии определенной кристаллической структуры не имеет постоянного химического состава и допускает значительные изменения в формуле от $\text{FeS}_{1,15}$ до $\text{FeS}_{1,33}$. Но в этом случае мы имеем право утверждать, что моносульфид железа вообще отсутствует в современных осадках, так как состав рассеянного в илах гидротроилита укладывается в большинстве случаев в указанные соотношения между железом и серой. Другими словами, кислоторастворимый сульфид осадков представляет собой коллоидный рентгеноаморфный сульфид — мельниковит-гель.

Если же по кристаллохимическим и структурным представлениям такое изменение состава мельниковита (грейгита) невозможно, то и состав сульфидных конкреций, и состав рассеянного сульфида железа в осадках мы должны будем трактовать как смесь мельниковита и маккинавита в кристаллической, скрытокристаллической или аморфной формах. Соотношения между моносульфидом (FeS) и мельниковитом (Fe_3S_4) могут быть произвольными, и лишь в отдельных, сравнительно редких случаях

Рентгенометрические характеристики мельниковита (грейгита) и маккинавита

Мельниковит (грейгит)				
[326]		[328]		
<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>
		4	5,74	111
2	3,80	1	(3,86)	220β
2	3,45	6	3,51	220
2	(3,27)	4	(3,31)	311β
9	2,96	10	2,97	311
		1	2,87	222
1	(2,71)	5	(2,71)	400β
9	2,46	8	2,47	400
		1	(2,22)	422β
1	2,09	2	(2,10)	511,333β
1	2,01	4	2,01	422
3	(1,92)	4	(1,922)	440β
4	1,89	7	1,900	511,333
10	1,739	10	1,743	440
		1	1,641	600
1	1,561	1	1,564	620
1	1,507	5	1,504	533
		1	(1,454)	642β
2	1,420	5	1,426	444
		1	(1,365)	800β
		3	1,320	642
1	1,283	7	1,285	731,553
1	1,231	6	1,236	800
		1	1,164	600,822
1	1,140	7	1,140	662
2	1,102	8	1,106	840
		1	1,052	664
		6	1,035	931
6	1,007	10	1,007	844

мы вправе ожидать мономинеральные выделения кислоторастворимых сульфидов. К примеру, пересчет данных табл. 6.2 для конкреций показывает, что соотношения изменяются от чистого Fe_3S_4 ($\text{FeS}_{1,33}$) до $4\text{FeS} \cdot \text{Fe}_3\text{S}_4$ ($\text{FeS}_{1,15}$), что же касается рассеянного сульфида осадков, то там доля моносульфида может быть еще выше (см. рис. 6.5).

О качественном изменении состава сульфидов железа конкреций по сравнению с вмещающими илами говорит присутствие пирита в некоторых конкрециях и полутвердых стяжениях (табл. 6.2, ст. 4740 и 4745). Особенно интересен в этом отношении образец V со ст. 4745, в котором содержание пиритной серы 8,55%. Если проследить ход накопления $S_{\text{пирит}}$ по образцам этой станции от глинистого ила (табл. 6.1) через полутвердые стяжения к конкрециям, то видно, что стяжения обогащены пиритом в

Мельниковит (грейгит)			Маккинавит [319]		
[330]			[319]		
<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>
8,0	5,720	111			
31,5	3,498	220	10	5,03	001
100,0	2,980	311	8	2,97	101
3,9	2,855	222	2	2,60	110
54,8	2,470	400	8	2,305	111
1,2	2,260	331			
9,2	2,017	422			
28,6	1,901	333,511	6	1,835	200
76,8	1,746	440	8	1,805	112
			6	1,723	201
0,9	1,671	531	2	1,677	003
4,2	1,5625	620	4	1,564	211
9,8	1,5058	533	2	1,527	103
1,5	1,4883	722			
8,6	1,4253	444	3	1,410	113
0,7	1,3826	711,551	5	1,298	220
3,6	1,3204	642	5	1,258	221,004
12,8	1,2859	731,553			
9,2	1,2349	800	3	1,239	203
0,3	1,2097	733			
0,2	1,1975	644	1	1,190	301
0,3	1,1640	822,660	2	1,174	213
1,8	1,1401	751,555	5	1,133	311
16,4	1,1051	840			
0,6	1,0844	753,911			
2,1	1,0544	664	8	1,055	312
7,1	1,0351	931	1	1,037	204
			1	1,027	223
30,9	1,0080	844	1	1,000	214
			1	0,989	303

меньшей степени, чем кислоторастворимыми сульфидами. Иначе говоря, пирит осадков в стяжения не попадает. Наоборот, при переходе от стяжений к конкрециям степень обогащения пиритом значительно выше. Следовательно, пирит в этом случае появляется не в результате стягивания из илов вместе с сульфидами, а образовался в результате кристаллизации кислоторастворимого сульфида в самой конкреции. Аналогично можно предположить процесс образования пирита и в образце II. Таким образом, подтверждается метастабильность мельниковита (и маккинавита) по отношению к пириту. Однако для превращения мельниковита в пирит необходимы какие-то определенные условия, так как пиритизация наблюдается только в двух образцах, в то время как в других этот процесс не происходит.

Таблица 6.4

Химический состав микроконкреций пирита и магнитных сульфидов в новоэвксинских осадках Анатолийского склона Черного моря

Номер образца	Номер станции	Координаты	Глубина, м	Горизонт, см	Степень намагниченности	Содержание, %	
						S _{общ}	Fe _{общ}
1	1635	42° 16,8' с.ш., 34° 54,5' в.д.	1015	1—16	Немагнитный	45,27	42,20
2	1665	41° 25,5' с.ш., 37° 25,0' в.д.	1030	2—17	То же	44,50	42,90
3	1665	41° 25,5' с.ш., 37° 25,0' в.д.	1030	2—17	Слабомагнитный	44,25	40,98
4	1665	41° 25,5' с.ш., 37° 25,0' в.д.	1030	2—17	Магнитный	44,97	43,77
5	1666-I	41° 14,0' с.ш., 37° 53,8' в.д.	400	2—12	Немагнитный	43,03	41,50
6	1666-II	41° 14,0' с.ш., 37° 53,8' в.д.	340	10—20	Магнитный	35,31	50,30
7	1679	41° 36,6' с.ш., 41° 10,3' в.д.	1295	1—20	Немагнитный	40,66	38,50
8	1679	41° 36,6' с.ш., 41° 10,3' в.д.	1295	1—20	Слабомагнитный	39,72	40,85
9	1679	41° 36,6' с.ш., 41° 10,3' в.д.	1295	1—20	Магнитный	39,69	44,75

Ответ на этот вопрос в какой-то мере дают конкреции пирита и магнитных сульфидов Анатолийского склона Черного моря, изученные нами [375]. Мы наблюдали эти образования на глубинах 300—1300 м в подповерхностном слое очень плотной новоэвксинской глины, которая в местах крутого склона выходит на поверхность осадков. Размеры сульфидных образований меняются от зерен диаметром < 1 мм до сростков в виде палочек диаметром ~ 1 мм и длиной 10—12 мм. Наблюдаются также полностью пиритизированные остатки наземной растительности, реже — обломки древесины и обрывки коры. Более подробно морфология этих образований описана Г.Ю. Бутузовой [381]. По степени намагниченности образцы сульфидов были поделены на фракции: магнитную и немагнитную. С некоторой долей условности была выделена слабомагнитная фракция. Химический анализ этих образований включал определения общего железа, различных форм серы, органического углерода и карбонатов, а также кальция и нерастворимого остатка. Результаты приведены в табл. 6.4.

Осадки, включающие сульфидные образования, практически не содержат свободного сероводорода (концентрация $H_2S < 1$ мг/л). Содержание сульфидной серы, характеризующей наличие моносulfида железа, весьма низко (0,01—0,06%). Содержание пиритной серы изменяется от 0,2 до 1,3%, что свидетельствует о присутствии во всех образцах исследованных осадков пирита. Нельзя исключить, что определенные содержания сульфидной и пиритной серы отражают не рассеянную форму сульфидов в осадках, а связаны с микроконкреционной формой присутствия. В осадках отмечается присутствие сульфатной серы в количествах, не превышающих ее содер-

Содержание, %		Формы соединений серы, %					Атомное отношение S/Fe
Н.о.	C _{орг}	S _{сульфид}	S ⁰ _{общ}	S _{спирит}	S _{сульфат}	истинно элементная сера	
1,88	0,99	0,09	—	—	—	—	1,88
1,00	0,57	0,11	—	—	—	—	1,81
3,78	He опр.	0,34	0,84	42,09	0,98	0,80	1,87
1,53	He опр.	1,81	1,68	40,67	0,81	1,06	1,78
3,42	0,81	0,11	—	—	—	—	1,80
7,47	0,83	23,28	10,19	1,35	0,49	1,27	1,22
9,67	0,65	0,13	—	—	—	—	1,84
7,12	0,67	0,36	0,94	37,82	0,60	0,62	1,69
5,56	0,51	5,83	3,43	29,71	0,72	0,92	1,54

жание в иловой воде, а также элементной серы в незначительных количествах. Карбонатность осадков составляет 13—33% CaCO₃, содержание C_{орг} изменяется от 0,4 до 0,9%, что характерно для новозвксинских отложений моря. Реакционноспособное железо представлено главным образом соединениями Fe (II), содержание Fe (III) составляет только 0,02—0,05%.

Приведенные факты аналогичны уже известным данным о новозвксинских отложениях Черного моря и характеризуют ту обстановку, в которой происходит образование изучаемых стяжений сульфидов железа. В качестве важного фактора условий образования этих сульфидов отметим также наличие непосредственного контакта с наддонной водой, содержащей свободный H₂S. По условиям залегания и геохимической ситуации, а также химическому составу описываемые осадки Анатолийского склона близки к верхнему слою новозвксинских осадков глубоководной части моря с той разницей, что в глубоководной части моря сероводород в осадки проникает из вышерасположенных древнечерноморских отложений, а на Анатолийском склоне — из наддонной воды.

Данные по химическому составу сульфидных образований (табл. 6.4) показывают, что немагнитные образцы представлены почти чистым пиритом (образцы 1, 2, 5, 7), содержащим примесь силикатного материала (нерастворимый остаток). Содержание серы в этих образцах несколько занижено по отношению к FeS₂, что можно, видимо, объяснить присутствием части железа в несulfидной форме за счет примеси терригенного материала, а также за счет примеси кислоторастворимого сульфида. Фракции слабомагнитных сульфидов (образцы 3 и 8) по химическим данным

Т а б л и ц а 6.5

Изотопный состав серы сульфидных конкреций
Анатолийского склона Черного моря*

Станция	Горизонт, см	$\delta^{34}\text{S}, \text{‰}$	
		пирит	мельниковит
1635	1–16	-26,2	—
1665	2–17	—	-15,0
1666-I	2–12	-26,8	—
1666-II	10–20	—	+16,6
1679	1–20	-33,0	-22,0

* Данные получены от А.Ю. Леин. Анализ выполнен в Институте биохимии и физиологии микроорганизмов АН СССР.

практически не отличаются от пиритной фракции. Рентгеновским анализом здесь не обнаружено других сульфидов, кроме пирита. Для проявления образцом пирита магнитных свойств достаточно, если судить по количеству сульфидной серы, менее 1% примеси магнитного сульфида.

Магнитная фракция (образцы 4, 6, 9) характеризуется повышенным содержанием сульфидной серы. При кислотном разложении вместе с H_2S выделяется элементарная сера. По данным рентгеновских исследований, в образцах 6 и 9 присутствует мельниковит, в образце 4 — только пирит. Полностью отделить магнитную фазу от немагнитной не удастся вследствие их тесного взаимного прорастания. Из-за этого состав магнитных образцов изменяется от $\text{FeS}_{1,22}$ для образца 6, содержащего 1,35% $\text{S}_{\text{пирит}}$, до $\text{FeS}_{1,78}$ для образца 4, содержащего в основном пирит (40,67% $\text{S}_{\text{пирит}}$).

Немагнитные образцы конкреций сульфидов по внешнему виду, размерам и составу ближе всего стоят к конкрециям серного колчедана, найденным Н.И. Андрусовым и изученным А.Г. Титовым [316]. Магнитные образцы по составу близки к конкрециям новозвксинских отложений, описанным выше. В случае крутого склона Анатолийского побережья, где новозвксинские отложения обнажены на поверхности дна сероводородной зоны моря, механизм образования конкреций пирита связан с проникновением в осадки сероводорода наддонной воды. Пиритизация кислоторастворимых сульфидов в этом случае — вторичный процесс, наложенный на ранее прошедший процесс сульфидообразования. Это подтверждается данными изотопного анализа серы в изученных образованиях (табл. 6.5).

Изотопный состав сульфидной и пиритной серы новозвксинских отложений Черного моря неоднороден и характеризуется большим разбросом значений $\delta^{34}\text{S}$ [262]. Для сульфидной серы значения $\delta^{34}\text{S}$ изменяются в интервале от $-4,7$ до $+18,5 \text{‰}$, для пиритной — от $-3,4$ до $+15,2 \text{‰}$. Изотопный состав серы H_2S в наддонной воде современного Черного моря характеризуется устойчиво низкими значениями $\delta^{34}\text{S}$: от $-23,7$ до $-36,1 \text{‰}$. Сравнение изотопного состава серы в конкрециях (табл. 6.5) с приведенными данными показывает, что источником серы пирита в конкрециях может быть только сероводород наддонной воды. Что касается серы мельниковита, то она имеет смешанное происхождение. Часть ее имеет новозвксинский возраст, другая часть, большая или меньшая по величине, в разных образцах, поступила из сероводорода воды современного моря.

Таким образом, следует еще раз подчеркнуть слабое развитие процесса сульфидного конкреционного образования в осадках современных морей и океанов. Состав сульфидных конкреций отражает условия их формирования. Кислоторастворимые сульфиды железа достаточно устойчивы при их образовании в анаэробных условиях при отсутствии или дефиците свободного H_2S . В случае непрерывного поступления дополнительного сероводорода происходит (хотя и замедленная) пиритизация сульфидов. Последнее, как показано выше, характерно и для скоплений рассеянного сульфида железа в осадках.

6.3. Пирит

Дисульфид железа — пирит — наиболее распространенный сульфидный минерал современных восстановленных морских и океанских осадков и осадочных пород.

По химической природе пирит представляет собой соль $Fe(II)$ дисероводородной кислоты H_2S_2 . В основе структуры пирита лежит кубическая гранецентрическая решетка типа $NaCl$, где места ионов Na^+ занимает Fe^{2+} , а ионов Cl^- — "центры тяжести" групп S_2^{2-} . Оси этих групп наклонены ко всем ребрам куба, что обеспечивает плотнейшую упаковку ионов. Наличие ковалентной связи в группах $-S-S-$ подтверждается данными ИК-спектроскопии, что позволяет рассматривать эту группу как самостоятельную единицу в структуре кристалла, в которой степень окисления серы равна -1 (гантельная сера). Связь серы с железом в структуре пирита также обладает высокой степенью ковалентности (по сравнению с другими дисульфидами — MnS_2 , CoS_2 , NiS_2), что обуславливает особую прочность этого соединения [357]. Это справедливо и для другой модификации дисульфида железа — марказита, решетка которого несколько искажена по сравнению с пиритом и относится к ромбической сингонии (близка решетке рутила). Химический состав пирита FeS_2 относительно стабилен, и отклонения от стехиометрии наблюдаются в весьма ограниченных пределах. Но даже небольшие отклонения от состава FeS_2 сказываются на оптических (отражательных) свойствах кристаллов и изменяют электропроводимость минерала.

Дисульфид железа химически очень стоек и не растворяется в кислотах, не обладающих окислительным действием, даже при кипячении. Это свойство находит широкое использование для химического отделения и определения пирита.

В современных осадках пирит встречается в виде отдельных микроскопически правильных кристаллов, равномерно распределенных в массе осадка, и в виде агрегатов, образующих скопления, линзы и микроконкреции. Очень часто формой развития пирита являются остатки и фрагменты ОВ [377, 381, 387], среди которых основная роль принадлежит морским организмам: диатомовым, спикулам губок, фораминиферам, бактериям. Встречаются и пиритизированные остатки наземной растительности, часто значительные по размеру. Основной формой нахождения пирита следует признать агрегаты сферических образований, получивших название фрамбOIDов, имеющих различные размеры и форму. Морфология сульфидов из восстановленных осадков Тихого океана на трансокеанском профиле от берегов Японии до побережья Мексики была изучена А.Ю. Леин [377] и приведена на рис. 6.11, 6.12, см. вкл.

Использование сканирующего электронного микроскопа позволяет в деталях рассмотреть строение агрегатов и отдельных фрамбOIDов. Как видно из рисунков, агрегаты фрамбOIDов неправильной формы образованы

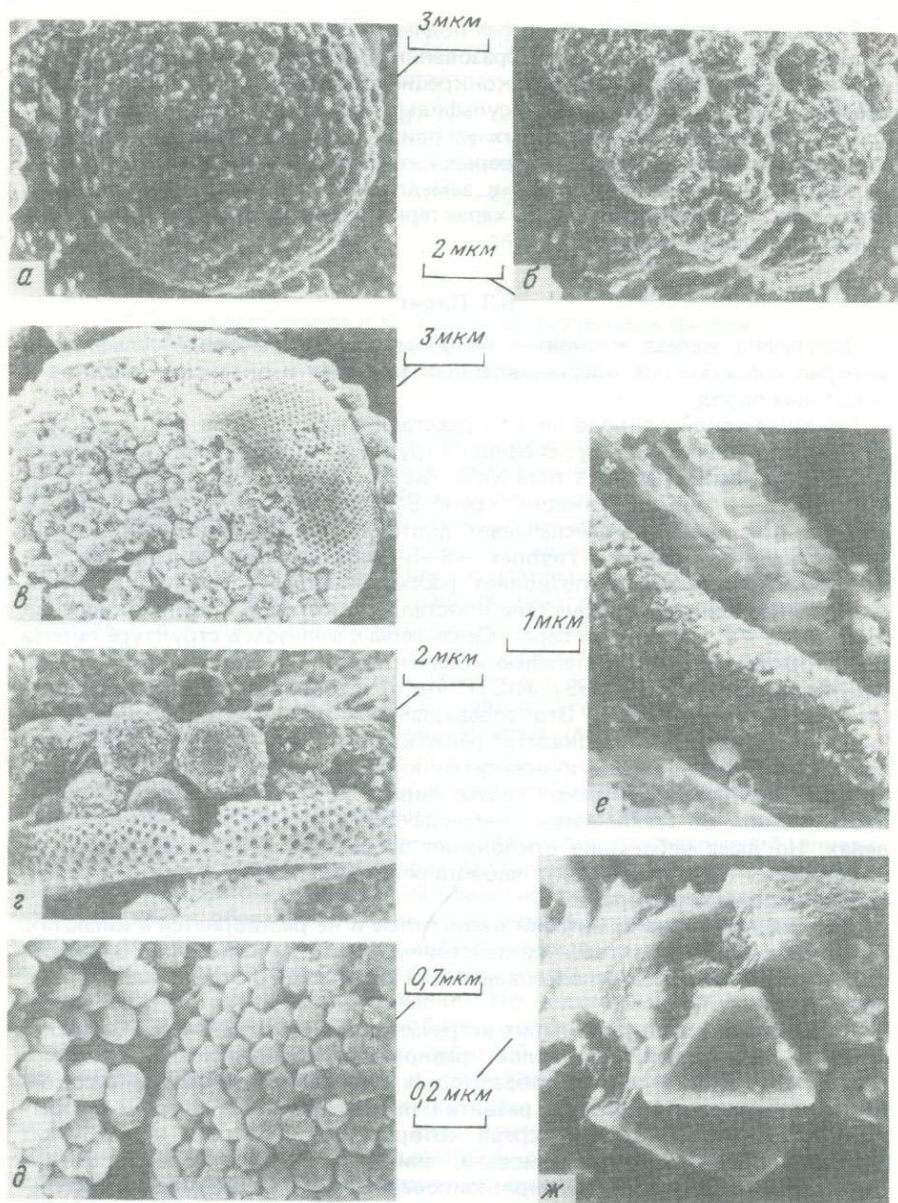


Рис. 6.11. Морфологические разновидности агрегатов и фрамбOIDов пирита из современных осадков [377]

a — агрегаты фрамбOIDов пирита неправильной формы (ст. 6158, горизонт 345—360 см); *b* — полифрамбOID пирита, там же; *c*—*d* — агрегаты фрамбOIDов пирита внутри створок диатомей: *c* — разрушенные створки, видно нарастание более поздних фрамбOIDов за пределами створок (ст. 6162, горизонт 170—180 см); *z* — фрамбOIDы с плотно упакованными кристаллами близких размеров, там же: *d* — части фрамбOIDов со свободной (слева) и плотной упаковкой однородных кристаллов пентагон-додекаэдрического габитуса (там же); *e* — псевдоморфозы агрегатов кристаллов пирита по обломкам древесины (ст. 666, горизонт 64—90 см); *ж* — единичные кристаллы октаэдрической формы, характерны для пирита (ст. 672, горизонт 375—400 см)

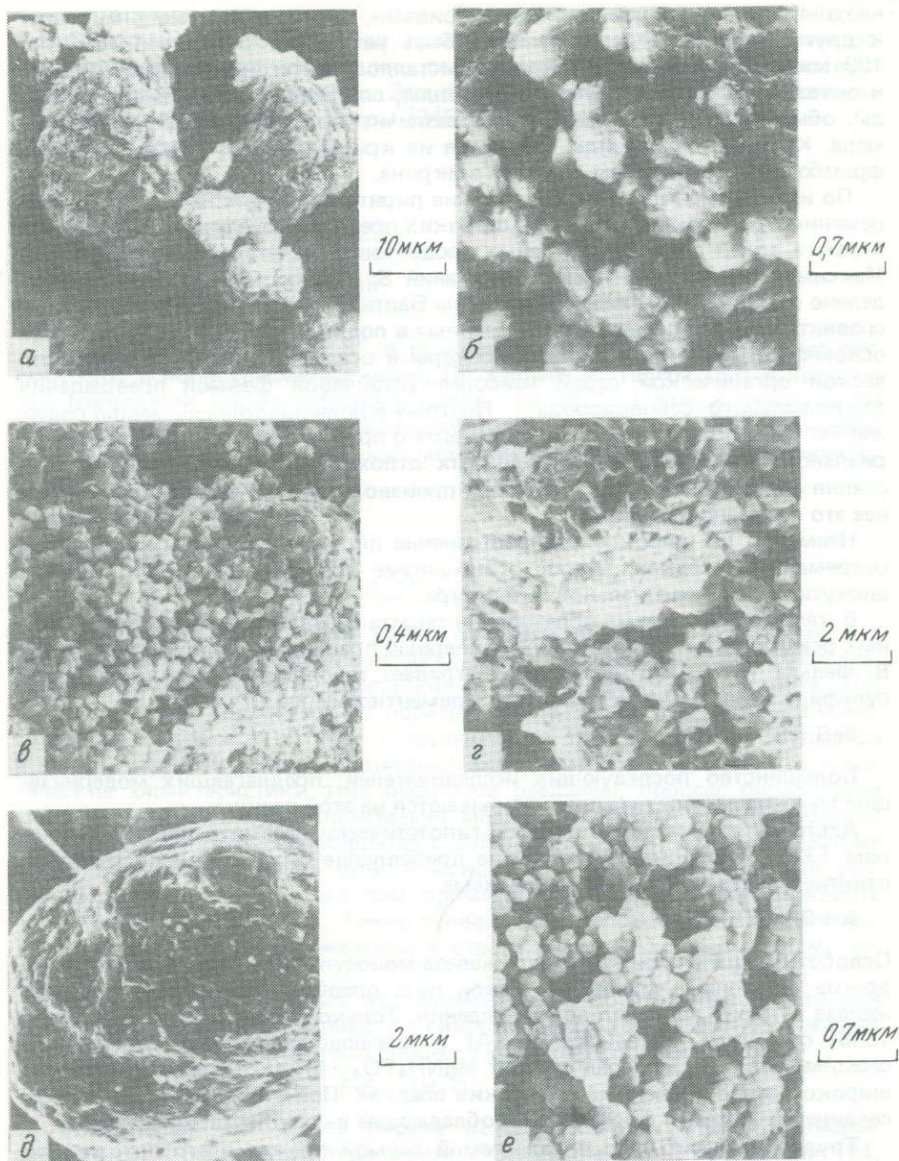


Рис. 6.12. Морфологические различия агрегатов состава пирит + мельниконит, пирит + маккинонит, мельниконит + гематит [377]

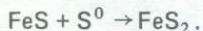
a — общий вид агрегатов пирит + мельниконит, состоящих из несовершенных сфер с извилистой поверхностью (ст. 672, горизонт 375–400 см); *б* — кристаллы неправильной формы, агрегированные в виде несовершенных сфер, там же; *в* — несовершенные мелкие фрамбоиды пирита, в левом верхнем углу видны участки, выполненные маккинонитом с коломорфной структурой (ст. 672, горизонт 490–510 см); *г* — неправильные игольчатые кристаллы маккинонита в спутанноволокнистых агрегатах на поверхности несовершенных фрамбоидов пирита и в основной кристаллической массе, там же; *д* — общий вид агрегатов мельниконит + гематит (ст. 681, горизонт 228–233 см); *е* — агрегат фрамбоидов и кристаллов мельниконита (ст. 665, горизонт 85–305 см)

неодинаковыми по размерам фрамбоидами, плотно прилегающими друг к другу. Размеры агрегатов могут быть различными, но редко превышают 100 мкм. Фрамбоиды состоят из кристаллов пентагон-додокаэдрического и октаэдрического габитусов. Кристаллы, слагающие отдельные фрамбоиды, обычно близки по размеру, но различны во фрамбоидах разного размера. Крупные фрамбоиды слагаются из кристаллов до 1 мкм, в мелких фрамбоидах — кристаллы до долей микрона.

По имеющимся данным, содержание пирита (в расчете на $S_{\text{пирит}}$) в современных осадках изменяется в широких пределах, от начальных тысячных и сотых долей процента до целых процентов в расчете на сухое вещество. Максимальное из известных содержаний $S_{\text{пирит}}$ составляет $\sim 5\%$ и определено в осадках Готландской впадины Балтийского моря. За исключением сравнительно редких случаев, указанных в подразделе 6.1, $S_{\text{пирит}}$ является основной формой восстановленной серы в осадках и наряду с диагенетической органической серой наиболее устойчивой формой превращения бактериального сероводорода. Поэтому в большинстве случаев по содержанию только серы пирита можно судить о продуктивности процесса бактериальной сульфатредукции в донных отложениях, практически отождествляя содержание $S_{\text{пирит}}$ с суммой производных H_2S в осадках (подробнее это показано в главе 7).

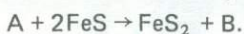
Несмотря на широкое распространение пирита в осадочных породах и современных осадках, вопрос о механизме образования его до сих пор дискутируется в специальной литературе.

В качестве механизма образования пирита в современных восстановленных осадках Э.А. Остроумов [14] впервые предложил использовать схему В. Фельда [315], которая предусматривает твердофазную реакцию моносulfида железа (гидротроилита) с элементарной серой:



Большинство последующих исследователей, предлагавших модернизацию механизма пиритизации, основываются на этой реакции.

Альтернативным является путь, гипотетически рассмотренный Р. Бернером [320], предусматривающий не прибавление серы к моносulfиду, а отнятие железа моносulfида по схеме

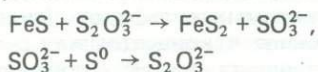


Освобождающаяся при этом часть железа моносulfида преобразуется в другие аутигенные минералы. Такой путь преобразования моносulfида железа в пирит не нашел подтверждения. Только Р. Хальберг и Т. Вадстен [388] сообщили, что веществом (А), отторгающим железо от сульфидной серы, может быть минерал струвит $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, по мнению авторов, широко распространенный в морских осадках. При этом образуется новое соединение железа и фосфора (В), обладающее высокой стабильностью.

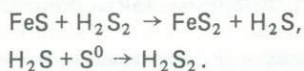
Трудно согласиться с предлагаемой схемой прежде всего потому, что для образования струвита требуются весьма высокие концентрации фосфатов и особенно аммиака, которые вряд ли могут присутствовать в иловых водах осадков. Видимо, по этой причине находки струвита немногочисленны и обнаружен он к настоящему времени лишь в донных осадках скандинавских фиордов [389, 390]. Экспериментальные данные свидетельствуют о более высокой устойчивости сульфидов железа, нежели фосфатов. Кроме того, аутигенные фосфаты в донных осадках обычно представлены кальциевыми производными группы апатита.

Возвращаясь к механизму образования пирита в результате присоединения серы к моносulfиду железа и учитывая, что процесс пиритизации

осуществляется быстрее, чем может быть обеспечено твердофазным взаимодействием FeS и S^0 , были предложены вариации этого механизма, позволяющие ускорить реакцию, сводящиеся к переводу S^0 , участвующей в пиритизации, в раствор. Это реакция с участием тиосульфатов как переносчиков элементарной серы [245, 246, 318]:



и реакция с участием H_2S_2 [322]:



В качестве переносчика S^0 в реакции пиритизации моносульфида рассмотрены и полисульфидные ионы. По данным А. Тедера [53] о константах равновесия полисульфидных ионов при 25°C , 1 атм и величине pH 7–8, наиболее устойчивы полисульфидные ионы S_4S^{2-} и S_5S^{2-} . Они предложены Д. Риккардом [54] как источник S^0 при пиритизации моносульфида:



или



Указанные выше реакции как с участием элементарной серы, так и с продуктами ее превращения в осадках (тиосульфаты, дисульфидан, полисульфиды) предусматривают двухстадийный процесс образования пирита. Это, в свою очередь, подразумевает образование на первой стадии запаса моносульфида железа и на второй — последующее превращение моносульфида в пирит. Из практики лабораторных экспериментов известно, что кинетические характеристики этих процессов различны, процесс пиритизации моносульфида проходит значительно медленнее, нежели его образование при взаимодействии сероводорода с солями Fe(II) [54, 319, 348]. Кроме того, процесс пиритизации моносульфида часто рассматривается, как упоминалось выше, с образованием промежуточной фазы — мельниковита (грейгита) [322, 323, 366]. Такие условия реализуются лишь при взаимодействии сероводорода с железом в строго анаэробных осадках (см., например, рис. 6.3).

Результаты лабораторных экспериментов по образованию пирита при взаимодействии сероводорода с гидроксидом трехвалентного железа (или гетитом) показывают, что процесс может быть описан реакцией



Установлено, что синтез пирита осуществляется только в кислой среде, с $\text{pH} < 6,5$, а в слабощелочной образование его не происходит [54, 319, 321, 322, 348]. Как было показано выше, образование трисульфида железа в слабощелочной среде и его последующий распад с выделением пирита также сопровождается образованием либо моносульфида, либо мельниковита. Таким образом, в отсутствие других окислителей сульфидной серы взаимодействии Fe(III) с избытком H_2S не может обеспечить образование только пирита. Наряду с пиритом постоянно должны наблюдаться сопоставимые количества моносульфида железа или мельниковита (грейгита). Следовательно, и в этом случае полная пиритизация сульфидов железа возможна только с привлечением механизма, описанного выше для двухвалентного железа.

Систематические исследования форм серы и железа в осадках морей и океанов приводят к следующим выводам об условиях и механизме образования пирита.

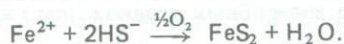
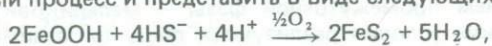
За исключением случаев, описанных в подразделе 6.1, пирит является практически единственным сульфидным минералом железа в осадках морей и океанов. Содержание кислоторастворимых сульфидов (гидротроилит, маккинавит, мельниковит), выраженное в концентрациях сульфидной серы, редко достигает сотых долей процента, а чаще (особенно в осадках океана) находится на уровне тысячных и десятитысячных долей процента. Это характерно для осадков как с высоким, так и с низким содержанием пирита (см. табл. 5.3).

Образование, рост содержания и стабилизация концентрации пирита происходят в верхнем слое отложений (максимально до 1 м) в условиях аэробно-анаэробного диагенеза (микроаэрофильные условия, отсутствие градиента сульфатов в иловой воде и свободного H_2S в осадках). Начало сульфатредукции и пиритообразования наблюдается в микроочагах восстановительного процесса (остатки детритного ОВ, скелеты кремневых и карбонатных организмов и их обломки).

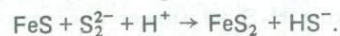
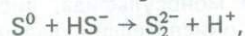
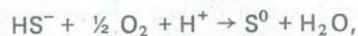
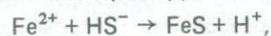
Основная масса пирита формируется в осадках за счет реакций сероводорода с соединениями $Fe(II)$ осадков, так как процесс восстановления $Fe(III)$ всегда (и значительно) опережает процесс образования сероводорода.

Образование и рост содержания пирита от поверхности восстановленных осадков вглубь отложений не сопровождается изменением концентраций сульфидной и элементной серы. Лишь на границе стабилизации содержания пирита и появления свободного H_2S в сильновосстановленных осадках с высокими скоростями осадконакопления наблюдается иногда максимум серы кислоторастворимых сульфидов как следствие взаимодействия остатка реакционноспособного железа с H_2S в строго анаэробных условиях. Содержание сульфидной серы в этом максимуме достигает нескольких сотых процента.

Указанные обстоятельства позволяют формирование пирита в аэробно-анаэробных условиях верхнего слоя отложений описать как одностадийный процесс и представить в виде следующих реакций:



Как отмечалось, реакция с $Fe(III)$ имеет подчиненное значение и может осуществляться только в очень тонком подповерхностном слое. Основной процесс образования пирита — взаимодействие образующегося сероводорода с соединениями $Fe(II)$ в микроаэрофильных условиях. В принципе и первая, и вторая реакции могут быть представлены в несколько этапов. Например,



Однако представление о многостадийности процесса образования пирита (с различными кинетическими характеристиками отдельных этапов) противоречит реальным условиям, наблюдаемым в природе. Как уже отмечалось, закономерный рост концентрации пирита в зоне аэроб-

но-анаэробного процесса диагенеза не сопровождается ни предварительным накоплением моносulfидов или элементарной серы, ни закономерными изменениями их в пределах мощности отложений, где происходит пиритизация. Поэтому образование пирита в аэробно-анаэробных условиях, как нам кажется, правильнее описывать как прямую и одностадийную пиритизацию реакционноспособного железа осадков, нежели как пиритизацию моносulfида железа, предварительно образованного в осадках.

Пиритизация реакционноспособного железа осадков в условиях образования H_2S в аэробно-анаэробном диагенезе — наиболее быстрый путь образования пирита, но по сравнению с образованием пирита в строго анаэробных условиях механизм данного одностадийного процесса скрыт от исследователей. По вертикали осадков сверху вниз мы наблюдаем лишь рост содержания пирита, не сопровождаемый изменениями других форм серы или реакционноспособного железа.

Редкие и рассеянные элементы, как правило, не образуют самостоятельных сульфидных минеральных фаз в ходе восстановительного диагенеза. Известно, однако, что осадочные сульфиды железа, в том числе и пирит, порой значительно обогащены такими элементами, как Cu, Ni, Mo, Pb, As.

Данных по содержанию микроэлементов в пирите и кислоторастворимых сульфидах для современных осадков морей и океанов крайне мало. Наиболее представительный материал по этому вопросу получен для Черного моря [381, 391]. Результаты изучения малых элементов в одной из конкреций пирита, найденной в осадках впадины вблизи Калифорнии, приводят И. Каплан с соавт. [392].

Нужно заметить, что осадки приконтинентальной зоны океана, значительно обогащенные OB и в связи с этим богатые диагенетическими сульфидами железа и зараженные сероводородом, несут в себе повышенные концентрации ряда рассеянных элементов (Mo, As, Se, Cu, Pb, Ni, Co, Hg, Ag, TR, TI и др.). Обогащенность таких осадков указанными элементами обычно связывают с извлечением их из наддонной воды органическим детритовым материалом, а в случае сероводородного заражения воды — соосаждением с сульфидами железа [393—402]. В ходе последующего диагенетического преобразования осадков и перераспределения элементов пирит обогащается халькофильными элементами.

При изучении геохимии осадков океана было показано, что сульфидное заражение, возникающее в подповерхностных горизонтах отложений шельфа и континентального склона, также способствует накоплению ряда элементов в сульфидной форме в толще восстановленных отложений за счет диагенетического подтока из кислородсодержащих наддонных вод. Это было отмечено на примере таких элементов, как Se, As, Mo, Cu и TI [135, 403—406].

Имеющиеся данные для черноморских осадков [381, 391, 400—402] показывают, что наиболее интенсивно в пирите и магнитных сульфидах накапливаются As, Se и Mo, имеющие коэффициенты концентрирования от 16 до 129 по сравнению с вмещающими осадками. Значительно обогащаются сульфиды Cu, Pb, Ni и Co (коэффициенты концентрирования от 8 до 20). Однако даже очень высокие коэффициенты концентрирования при процессах сульфидообразования, протекающие на кларковом уровне содержания элементов в осадках, не позволяют достигнуть очень высоких концентраций элементов в сульфидах (максимально до одной десятой доли процента для As, Cu, Ni и Mo, сотые доли процента для Pb, Co, Ni, тысячные — для Se).

Таким образом, процессы диагенетического сульфидообразования в океане с преобладающим терригенным питанием, с кларковым содержанием железа и халькофильных элементов в осадках и наддонной воде не в состоянии обеспечить ни рудных накоплений сульфидов железа, ни высоких концентраций микроэлементов в сульфидах.

Рудный сульфидный процесс характерен для гидротермально-осадочных проявлений. Этот вопрос не входит в предмет обсуждения настоящей монографии. Поэтому мы только коротко упомянем имеющиеся данные по гидротермальным сульфидам на дне. Наибольший интерес представляют сульфидные гидротермальные образования, наблюдаемые в районах срединно-океанских хребтов, связанные с областями спрединга и новообразований океанской коры. Примерами такого рода, изучению которых посвящено значительное количество опубликованных работ, могут быть рудоносные осадки впадин Красного моря и проявления массивных сульфидов на 21° и 13° с.ш. Восточно-Тихоокеанского поднятия.

Изучение гидротермальных рудоносных осадков Красного моря началось около 20 лет назад [407, 408]. В пределах геотермальной системы рифтовой зоны Красного моря выделяется несколько впадин, заполненных высокоминерализованными термальными и холодными рассолами [409]. Наиболее ярко процессы современного рудообразования проявляются во впадине Атлантис-II, где в настоящее время разгружаются рудоносные гидротермы. Рудоносные осадки представляют собой окрашенную слоистую толщу очень тонких, сильно обводненных гелевидных илов, для которых характерна значительная неоднородность минерального и химического состава. Имеются неоднократные попытки их фацеального расчленения по вертикали [379, 410, 411]. Вся толща осадков значительно обогащена Fe, Zn и Cu. По вертикали выделены две сульфидные фации, к которым приурочены максимальные концентрации Zn (до 17%) и Cu (до первых процентов). Среди многочисленных аутигенных минералов рудные осадки содержат сульфиды железа, цинка и меди, причем вместе с рентгеноаморфными разновидностями обнаружены пирит, сфалерит и халькопирит. Окисленные формы серы представлены сульфатами кальция (ангидрит) и бария.

Имеющиеся данные по геохимии рудоносных осадков, в частности по содержанию общей серы [379, 412], указывают на неоднородность распределения ее по вертикали. Наибольшим содержанием общей серы характеризуются сульфидные фации осадков (8,8–16,8% S). Специальные исследования соединений серы в осадках впадины Атлантис-II позволили установить, что в отдельных прослоях содержание восстановленной серы составляет 37,5–44,2%, т.е. осадки представлены практически чистыми сульфидами [280, 281]. Для этих исследований была использована несколько модифицированная методика, обычно применяемая при изучении форм серы в морских осадках [241, 414]. Данные по изотопному составу серы в сульфидах впадины Атлантис-II ($\delta^{34}\text{S}$ от +3,1 до +9,8) [392] дали основание предполагать ее abiогенное происхождение [413]. В осадках других впадин (Дискавери) наряду с abiогенной серой сульфидов, судя по изотопным данным, присутствует в отдельных горизонтах бактериальная восстановленная сера [392].

Фазовый состав сульфидов значительно изменяется по вертикали рудоносных осадков. Наряду с пиритом, халькопиритом и сфалеритом обнаруживаются рентгеноаморфные сульфиды Zn и Cu [415]. По химическим данным в осадках присутствуют рентгеноаморфные кислоторастворимые сульфиды железа. В то же время в отдельных горизонтах некоторая часть Zn и Cu присутствует в несульфидной форме [280, 281].

В 1978—1979 гг. появились сообщения об обнаружении на дне океана (глубина ~ 2600 м) массивных скоплений сульфидных руд на Восточно-Тихоокеанском поднятии в районе 21° с.ш. [416]. Гидротермальный генезис этих образований сомнений не вызывает, поскольку они расположены вблизи выходов на поверхность дна действующих гидротерм ("черные" и "белые" дымы) с температурой $\leq 350^\circ\text{C}$. Эти отложения образуют на поверхности молодой океанской коры возвышения порядка 2 м с размерами 15 × 30 м, над поверхностью которых выступают отдельные действующие и потухшие кратеры высотой 1—15 м [417, 418]. Время действия каждого жерла изменяется от десятков до нескольких сотен лет [419, 420].

Минералогическое изучение данных отложений [421, 422] показало, что их основу составляют пирит, сфалерит, халькопирит, самородная сера, ангидрит. Обнаружены также и другие сульфидные минералы: пирротин, марказит, вюрцит, галенит, борнит, кубанит, а также сульфаты: барит, гипс. Кроме того, в составе "белых" дымов и отложений обнаружена аморфная кремнекислота, а в осадках гидроксид железа, ярозит и натро-ярозит.

В области проявления гидротерм установлена у дна повышенная биологическая активность, основу которой составляют хемотрофные бактерии, окисляющие S, Fe, Mn, которые поступают в составе гидротермальных растворов. За счет первичной продукции бактерий (и повышенной температуры?) развиваются популяции животных, рыб, крабов.

Геохимия сульфидных гидротермальных отложений 21° с.ш. на Восточно-Тихоокеанском поднятии изучена пока недостаточно. Имеются, однако, данные по изотопному составу серы пирита, сфалерита и халькопирита [423, 424]. Согласно этим данным, $\delta^{34}\text{S}$ в минералах изменяется от +1,4 до +3,5‰, что однозначно указывает на глубинный источник сульфидной серы гидротерм. Среднее значение изотопного состава серы мантии оценивается величиной $+0,5 \pm 1\text{‰}$. Предполагается, что в составе сульфидной серы гидротерм присутствует некоторое количество сероводорода, образовавшегося за счет абиогенного восстановления при высокой температуре серы нормального морского сульфита ($\text{с } \delta^{34}\text{S} = +20\text{‰}$).

Несмотря на существенную разницу в изотопном составе сульфидной серы и характере отложений рудоносных осадков впадины Атлантис-II и массивных сульфидов Восточно-Тихоокеанского поднятия, привлекает внимание сходный набор основных элементов, выделяемых гидротермами. В том и другом случае рудными элементами, слагающими основную массу сульфидных минералов отложений, являются Fe, Zn и Cu.

ОБЩАЯ ВОССТАНОВЛЕННАЯ СЕРА И ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЕЕ НАКОПЛЕНИЕ В ОСАДКАХ

Бактериальный сероводород в результате химических и микробиологических превращений фиксируется в осадках в виде труднорастворимых промежуточных и стабильных соединений. В состав суммы производных сероводорода (ΣS_{H_2S}), характеризующей общее содержание восстановленной серы в осадках, входят: сульфидная, пиритная, элементная и органическая формы. При развитом процессе сульфатредукции в растворе иловой воды могут присутствовать свободный H_2S , сульфиты и тиосульфаты. Однако в подавляющем большинстве случаев пересчет их содержания на осадок не имеет существенного значения для оценки величины ΣS_{H_2S} из-за незначительности. Таким образом,

$$\Sigma S_{H_2S} = S_{\text{сульфид}} + S_{\text{пирит}} + S^0 + S_{\text{орг}}$$

Сумма восстановленных форм серы (ΣS_{H_2S}) характеризует общее накопление восстановленной серы в осадках. Эта величина, выраженная в % S на сухое вещество осадков, в зависимости от условий может быть использована в случае отсутствия свободного H_2S для оценки продуктивности процесса сульфатредукции, а в верхних слоях отложений ее нарастание характеризует интенсивность образования H_2S . В присутствии свободного H_2S содержание общей восстановленной серы отражает емкость осадков в отношении сероводорода.

7.1. Состав суммы производных H_2S

Роль отдельных восстановленных форм серы в осадках неодинакова. Ранее неоднократно отмечалось, что основу ΣS_{H_2S} составляет сера пирита [143, 145, 266, 298]. Данные, приведенные на рис. 7.1, подтверждают эту закономерность на примере соотношений отдельных форм серы в составе ΣS_{H_2S} в осадках Калифорнийского залива и Мексиканского побережья Тихого океана в зависимости от содержания общей восстановленной серы [145]. Из рисунка видно, что пиритная сера составляет ~90% общей восстановленной серы. Лишь при низких концентрациях общей восстановленной серы ($\Sigma S_{H_2S} < 0,3\%$) возрастает относительная роль иных форм. Другой значительной формой серы в составе ΣS_{H_2S} является органическая, (~10%). Именно ее доля в составе ΣS_{H_2S} наиболее сильно возрастает с уменьшением содержания общей восстановленной серы и осадках.

Относительное содержание сульфидной и элементной форм серы, являющихся промежуточными, обычно невелико, и их заметное накопление в осадках может происходить лишь в специфических анаэробных условиях (см. подразделы 6.1 и 6.2).

Показанные на рис. 7.1 закономерности состава ΣS_{H_2S} соблюдаются для осадков, в которых начинается сульфатредуцирующий процесс и формирование ΣS_{H_2S} происходит в аэробно-анаэробных условиях, характерных для большинства осадков акватории Мирового океана. Соотношение восстановленных форм серы в осадках Охотского моря [271], северо-западной части Тихого океана [143, 369], района Перуанского апвеллин-

Формы S, % от ΣS_{H_2S}

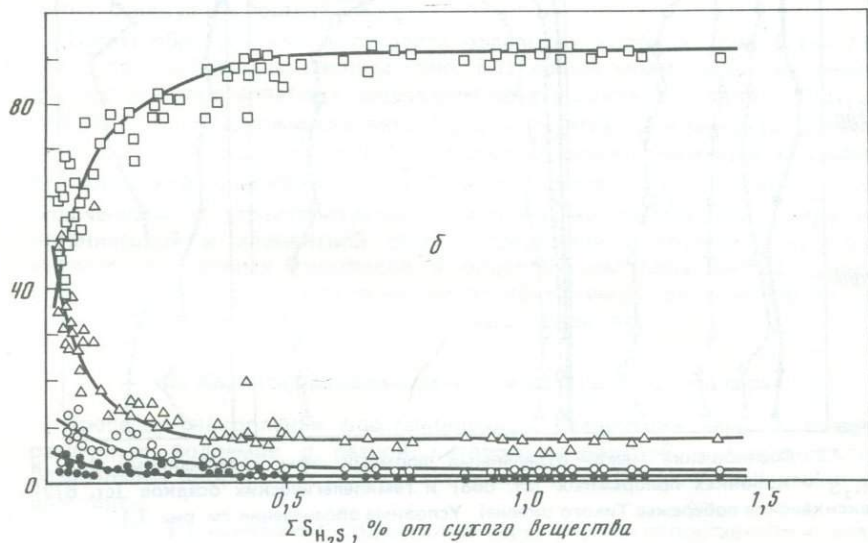
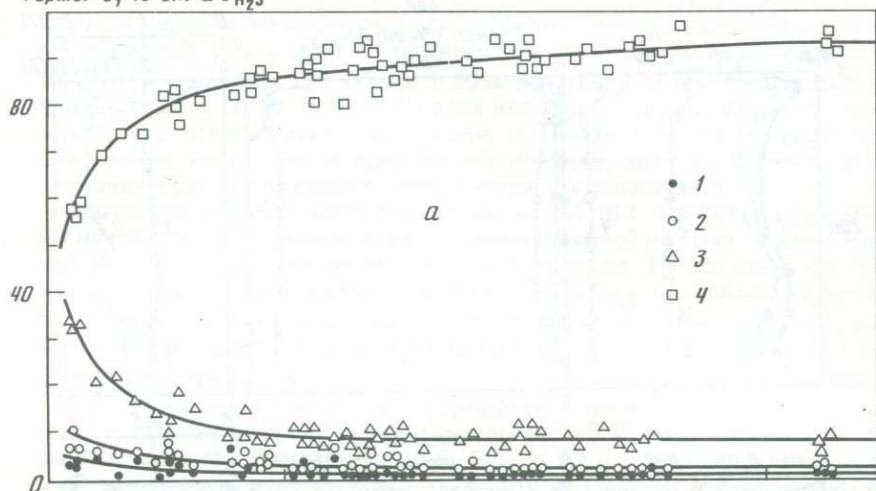


Рис. 7.1. Соотношения между отдельными формами восстановленной серы в зависимости от величины ΣS_{H_2S} в осадках Калифорнийского залива (а) и мексиканского побережья Тихого океана (б)

Формы серы: 1 — $S_{\text{сульфид}}$; 2 — S^0 ; 3 — $S_{\text{орг}}$; 4 — $S_{\text{спирит}}$

га [194], Индийского океана [133, 192] сходно с соотношением, приведенным на рис. 7.1. Представление о характере изменения состава ΣS_{H_2S} по вертикали осадков дает рис. 7.2.

Осадки ст. 668, отобранные на краю шельфа Мексиканского побережья, характеризуются интенсивным процессом сульфатредукции. В верхних 20–25 см происходит быстрый рост ΣS_{H_2S} , а затем содержание восстановленной серы стабилизируется. Процесс превращения форм серы сдви-

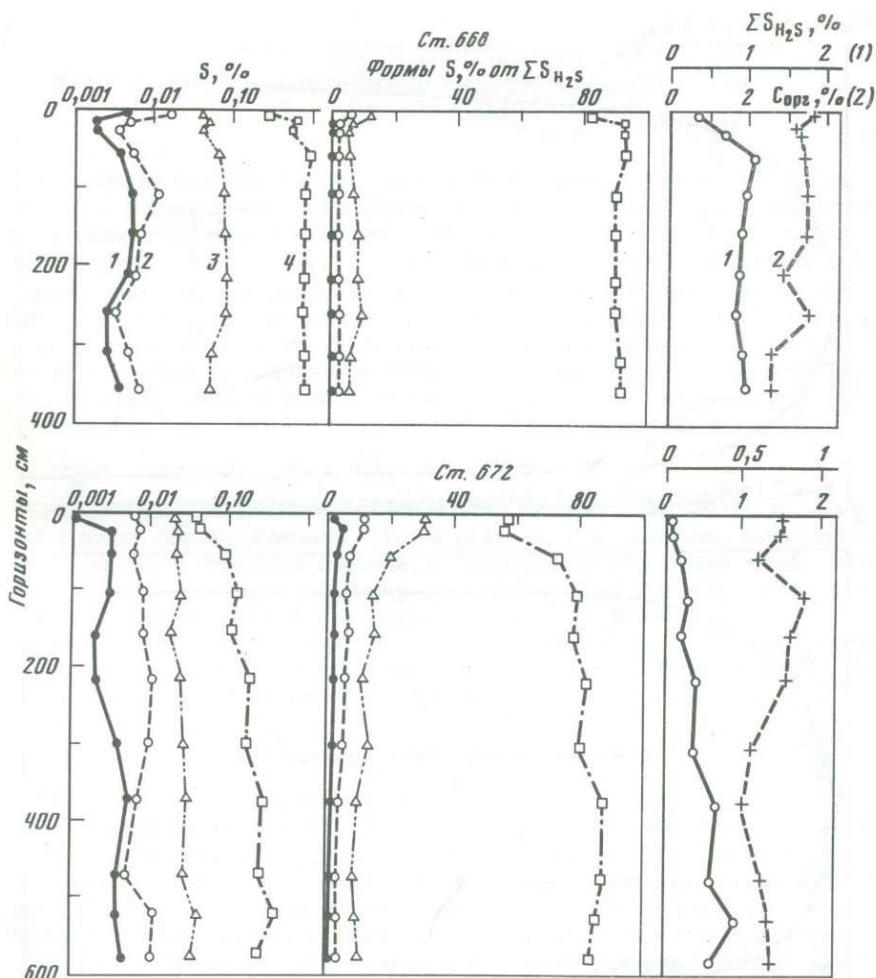


Рис. 7.2. Соотношения между отдельными формами серы, содержаниями $S_{орг}$ и ΣS_{H_2S} в колонках прибрежных (ст. 668) и гемипелагических осадков (ст. 672) (мексиканское побережье Тихого океана). Условные обозначения см. рис. 7.1

нут в сторону образования пирита, содержание которого в ΣS_{H_2S} достигает 90% и более. Концентрация $S_{орг}$ в ΣS_{H_2S} стабилизируется на уровне $\sim 10\%$, а содержания $S_{сульфат}$ и S^0 очень малы по всей длине колонки.

Более постепенный характер накопления производных H_2S наблюдается в осадках ст. 672, расположенной на ложе океана близ подножия континентального склона. Осадки этой станции характеризуются слабым процессом восстановления сульфатов, и, хотя рост ΣS_{H_2S} продолжается до нижних горизонтов колонки, стабилизация состава происходит в пределах верхних 50–60 см осадков. К этому слою приурочен и активный процесс сульфатредукции. Наблюдаемые ниже колебания содержания ΣS_{H_2S} являются отражением изменяющихся условий осадконакопле-

ния с течением времени. По мере нарастания суммы восстановленных форм в осадках изменяется и соотношение между отдельными формами в составе ΣS_{H_2S} . Количество пиритной серы возрастает от поверхности вглубь осадков с 50–60 до ~90%. Доля $S_{орг}$ в том же направлении уменьшается с 30 до ~10%. По всей колонке из-за невысокого содержания ΣS_{H_2S} относительное содержание элементной и сульфидной серы значительно выше, чем в предыдущей колонке, хотя их абсолютные содержания в расчете на осадок в обеих колонках сопоставимы.

Аналогичные закономерности видны на рис. 5.1. Наиболее показательны на этом рисунке данные по ст. 57, расположенной на ложе океана в крайней пелагической части восстановленных осадков. На большинстве горизонтов осадков этой колонки содержание ΣS_{H_2S} находится на уровне 0,1%. Из данных рисунка виден неупорядоченный характер соотношений между отдельными формами и повышенная роль в составе ΣS_{H_2S} органической и элементной серы.

При обсуждении процессов формирования органических производных серы в восстановленных осадках (подраздел 5.2) мы подчеркивали пассивный характер уменьшения доли $S_{орг}$ в ΣS_{H_2S} (так же как $S_{сульфид}$ и S^0 в верхних частях колонок осадков), что связано с ростом серы пирита в осадках и в составе ΣS_{H_2S} .

Таким образом, как в пределах отдельных колонок (рис. 5.1 и 7.2), так и по обобщенным данным (рис. 7.1) состав суммы восстановленных форм серы определяется содержанием ее в осадках. В осадках с $\Sigma S_{H_2S} > 0,3\%$ основной формой является $S_{пирит}$ (~90%). При меньших содержаниях ΣS_{H_2S} в осадках роль $S_{пирит}$ в составе суммы снижается, возрастает относительное содержание $S_{орг}$ и S^0 ; часто состав ΣS_{H_2S} становится неупорядоченным и характеризуется значительными колебаниями пиритной, органической и элементной серы. Содержание в составе ΣS_{H_2S} серы кислоторастворимых сульфидов в подавляющем большинстве осадков имеет сугубо подчиненное значение, за исключением случаев формирования сульфидов железа в строго анаэробных условиях.

7.2. Характер накопления общей восстановленной серы

Процессы накопления восстановленных соединений серы в осадках различных водоемов с разной литолого-фациальной приуроченностью, различными скоростями осадконакопления и содержанием ОВ имеют общие черты.

На рис. 3.1 изменение содержания серы пирита сопоставлено с изменениями по вертикали серы сульфата и свободного H_2S для мелководных осадков, обогащенных ОВ. Можно видеть, что в верхней части всех четырех станций в зоне аэробно-анаэробного диагенеза происходит непрерывное нарастание содержания $S_{пирит}$. По характеру кривых, отражающих рост $S_{пирит}$ в осадках, можно говорить об экспоненциальном характере нарастания (ст. 3), следовательно, о кинетике образования H_2S , описываемой реакцией первого порядка, или о прямолинейном увеличении (ст. 20С) с кинетикой образования H_2S нулевого (или псевдонулевого) порядка. В последнем случае с появлением в осадках свободного H_2S на кривых распределения $S_{пирит}$ наблюдается перелом. В более глубоких горизонтах его содержание либо стабилизируется, либо, оставаясь высоким, незаконномерно изменяется по вертикали. Распределение пирита в верхних горизонтах станций 2092 и 1 также имеет характер, близкий к линейному.

Аналогичный характер изменения с глубиной в верхней части осадков суммы восстановленной серы и общей серы на шельфе и континентальном склоне Тихого и Атлантического океанов можно видеть на рис. 3.2 и 3.3. Здесь также характер распределения восстановленной серы в одних случаях ближе к экспоненте (ст. 12347 и 6162), в других — имеет равномерный рост (ст. 668 и 12327). На рис. 4.5 ΣS_{H_2S} растет с постоянной скоростью по вертикали осадков кислородной зоны Черного моря. Наконец, ст. 57 и 59 (рис. 5.1), находящиеся на ложе океана, характеризуются ослабленной сульфатредукцией, сравнительно низкими скоростями осадконакопления и низким содержанием ΣS_{H_2S} . Тем не менее формирование ΣS_{H_2S} в верхней части осадков имеет прямолинейный характер, что указывает на постоянную скорость образования сероводорода в пределах зоны аэробно-анаэробного диагенеза.

В осадках разных литолого-фациальных типов мощность зоны накопления общей восстановленной серы в осадках различна. Из приведенных примеров, которые достаточно полно отражают разнообразие как характера накопления ΣS_{H_2S} , так и различную литолого-фациальную приуроченность, можно заключить, что в осадках с высокими скоростями осадконакопления и высоким содержанием ОВ содержание ΣS_{H_2S} складывается в верхних сантиметрах (5–10 см) осадков (ст. 1 и 2092 на рис. 3.1). Нижележащие осадки наследуют это содержание восстановленной серы, а наблюдаемые изменения в содержании ΣS_{H_2S} (иногда значительные) как в сторону роста, так и уменьшения отражают колебания в условиях образования H_2S и его фиксации в осадках во времени.

В других условиях образование H_2S и формирование величины ΣS_{H_2S} растягивается на значительно большую мощность осадков (до 1–1,5 м) (см., например, ст. 12327, рис. 3.2, ст. 6162, рис. 3.3 и ст. 25 и 50, рис. 4.5).

В еще большей степени может различаться не мощность осадков, в пределах которой происходит накопление суммы восстановленной серы, а время формирования ΣS_{H_2S} . Прибрежные осадки (рис. 3.1) имеют скорости осадконакопления порядка нескольких миллиметров в год, следовательно, ΣS_{H_2S} в них формируется за 20–100 лет, в осадках кислородной зоны Черного моря (рис. 4.5) этот процесс продолжается 4–5 тыс. лет, а в осадках континентального склона Северо-Западной Африки (рис. 3.2) — 10–15 тыс. лет. В осадках краевой части ложа океана, представленных пелагическими глинами, в области затухания восстановительных процессов скорости осадконакопления еще более низкие. Здесь время формирования содержания суммы производных H_2S может составлять несколько десятков тысяч лет.

Такой характер накопления суммы восстановленной серы в осадках и время формирования ее в принципе соответствуют закономерностям изменения интенсивности сульфатредукции и кинетики распада ОВ с изменением абсолютной скорости осадконакопления (см. главы 1 и 2).

Как показано выше (см. главы 3 и 4), сульфатредуцирующий процесс в осадках начинается в микроаэрофильных условиях и осуществляется при практически постоянном содержании сульфатов в пределах зоны аэробно-анаэробного диагенеза. Проникновение кислорода до нижней границы этой зоны и поддержание постоянной концентрации сульфатов в иловой воде обеспечивается не столько за счет молекулярной диффузии из наддонной воды, сколько за счет биотурбулентного перемешивания верхнего слоя осадков. Образующийся здесь сероводород нацело связывается, взаимодействуя с реакционноспособным железом, или окис-

ляется (химически и бактериально) до элементарной серы и, возможно, до сульфатов. В пределах этой зоны основными продуктами превращения бактериального H_2S являются диагенетическая органическая сера и пирит. В верхней части аэробно-анаэробной зоны в составе суммы восстановленной серы часто наблюдаются заметные количества элементарной серы. Содержание серы кислоторастворимых сульфидов обычно мало; сульфидная сера в растворе (свободный H_2S) практически отсутствует, а теоретически определяется величиной произведения растворимости аморфного моносulfида железа ($\sim 10^{-18}$) в условиях избытка реакционноспособного железа.

Система аэробно-анаэробного диагенеза, в пределах которой возникают начальные очаги сульфатредукции, а со временем нарастает и затем стабилизируется содержание ΣS_{H_2S} и ее состав, является, таким образом, полностью открытой для сульфатов и совершенно закрытой для сероводорода. В какой мере зона аэробно-анаэробного диагенеза открыта для продуктов распада ОВ (минеральных форм углерода, азота и фосфора, предполагая возможность образования аутигенных карбонатов и фосфатов и взаимодействия NH_4^+ с минералами глин), сейчас сказать трудно.

Микроаэрофильные условия благоприятны для ферментативных процессов сбраживания относительно свежего планктоногенного ОВ осадков с образованием низкомолекулярных органических кислот и спиртов, пригодных для усвоения сульфатредуцирующими организмами, восстанавливающими сульфаты. Интенсивность процессов восстановления сульфатов при условии их постоянного содержания в среде определяется количеством и способностью к распаду ОВ. В осадках, богатых ОВ, интенсивность процесса анаэробного распада определяет время протекания этапа аэробно-анаэробного распада. Продуктивность же процесса сульфатредукции, выраженная через содержание в осадках ΣS_{H_2S} , будет определяться концентрацией в осадках реакционноспособного железа.

Рост содержания пирита (и ΣS_{H_2S}) с углублением в осадки в пределах зоны аэробно-анаэробного диагенеза приводит к связыванию имеющегося запаса реакционноспособного железа. Исчерпание $Fe_{реакц}$ осадков резко замедляет, если не прекращает полностью, связывание образующегося бактериального H_2S . Результатом этого будет появление свободного H_2S в иловой воде, что, в свою очередь, приводит к смене аэробно-анаэробных условий в осадках на строго анаэробные.

Таким образом, в осадках, обогащенных лабильным ОВ, именно реакционноспособное железо является основным фактором, определяющим продуктивность процесса бактериальной сульфатредукции, содержание $S_{пирит}$ и, следовательно, накопление восстановленной серы в осадках. Как будет показано ниже, стабилизация содержания ΣS_{H_2S} в сильно восстановленных осадках связана с насыщением реакционноспособного железа сероводородом и стабилизацией состава форм $Fe_{реакц}$.

Не менее важен и другой момент. Строго анаэробные условия, возникающие с появлением свободного H_2S в осадках, означают прекращение биотурбулентной диффузии. Процессы обмена веществом между зонами аэробно-анаэробного и строго анаэробного диагенеза и в пределах последней обеспечиваются только за счет процессов молекулярной диффузии, т.е. определяются градиентами концентраций и величиной коэффициентов молекулярной диффузии, которые, как известно, значительно ниже (см. с. 52). Для процессов, протекающих в зоне строго анаэробного диагенеза, и характера распределения элементов в иловых водах этой

зоны еще значительно становится роль абсолютной скорости осадконакопления. Если в приповерхностных слоях осадков зоны аэробно-анаэробного диагенеза скорость осадконакопления определяла соотношение между процессами аэробного и анаэробного распада OB , то в строго анаэробных условиях она определяет величину градиента концентрации сульфатов в иловой воде, а, следовательно, скорость и в конечном счете степень метаморфизации иловых вод в ходе диагенетических процессов.

Принципиально важное значение имеет и факт резкого и скачкообразного замедления скорости бактериальной сульфатредукции с переходом из зоны аэробно-анаэробных условий к строго анаэробным. Поскольку с переходом из одной зоны в другую содержание $S_{\text{пирит}}$ (или ΣS_{H_2S}) перестает нарастать, то об изменении скорости образования H_2S можно судить, сравнивая градиенты роста ΣS_{H_2S} в аэробно-анаэробной зоне с градиентами $S_{\text{сульфат}}$ в строго анаэробной зоне (строго говоря, расход последних на сульфатредукцию несколько выше, так как нужно учитывать диффузионный подток из вышележащих осадков).

Для осадков станций, в которых ярко выражен градиент серы сульфатов по вертикали отложений, последний в 25–65 раз ниже градиента увеличения $S_{\text{пирит}}$ и ΣS_{H_2S} в верхней зоне аэробно-анаэробного диагенеза (см. рис. 3.1 и 3.3). Наименьшее отношение между градиентами роста $S_{\text{пирит}}$ и уменьшения $S_{\text{сульфат}}$ (25) наблюдается для осадков ст. 3 из Лимфиорда (рис. 3.1), для которой, согласно Б. Йоргенсену [69], с учетом диффузионного поступления сульфатов интенсивность сульфатредукции в зоне строго анаэробного диагенеза в 10 раз меньше, чем в зоне аэробно-анаэробного. В осадках других станций приконтинентальной зоны океана (рис. 3.1–3.3, 4.5) градиент сульфатов в зоне строго анаэробного диагенеза либо отсутствует, либо выражен очень слабо. В этих осадках присутствует свободный H_2S , часто в очень высоких концентрациях. Однако градиенты увеличения H_2S , отражающие интенсивность продолжающейся сульфатредукции или, во всяком случае, свидетельствующие, что восстановление сульфатов в зоне анаэробного диагенеза продолжается, в сотни раз меньше градиента роста ΣS_{H_2S} в верхнем аэробно-анаэробном слое отложений. Таким образом, интенсивность сульфатредукции с переходом в строго анаэробные условия уменьшается по крайней мере на порядок, а в среднем, видимо, еще более резко. Естественно, несопоставимо меньше и продуктивность образования сероводорода в строго анаэробных условиях.

В некоторых случаях по характеру распределения сульфатов и свободного H_2S мы можем заключить, где процессы бактериальной сульфатредукции прекращаются полностью. Так, для ст. 20С и 3 (рис. 3.1) можно полагать, что процесс бактериальной сульфатредукции ограничивается слоем осадков ~ 120 и 70 см; в нижележащих осадках практически отсутствуют сульфаты. В осадках ст. 66В сульфатредукция ограничена горизонтом 150–160 см (рис. 3.3); ниже наблюдается уменьшение содержания H_2S . Для ст. 62 процесс восстановления сульфатов практически заканчивается на горизонте 110–120 см; ниже содержание свободного H_2S не имеет роста при практически постоянном содержании сульфатов в иловой воде. В осадках других станций, приведенных на указанных рисунках, вопрос о нижней границе зоны сульфатредукции решения не имеет, как и вообще пока остается открытым вопрос о нижней границе бактериальных процессов в осадках морей и океанов.

Приведенный материал, однако, убедительно доказывает, что наиболее интенсивный процесс бактериального восстановления сульфатов и образо-

вания H_2S наблюдается в зоне (или на стадии) аэробно-анаэробного диагенеза. С переходом в стадию строго анаэробного диагенеза интенсивность сульфатредукции резко уменьшается. Является ли этот факт формальным отражением кинетики распада многокомпонентного ОВ осадков (см. главу 2, рис. 2.4) или это результат резкого замедления деятельности организмов-ферментаторов, необходимых предшественников бактерий-десульфуризаторов, сейчас однозначно решить нельзя. Имеются лишь косвенные доказательства, что в строго анаэробных условиях нарушаются процессы ферментации ОВ и при общем избытке его в осадках сульфатвосстанавливающие бактерии не получают доступных им соединений для энергетического обмена.

Иные соотношения между продуктивностью сульфатредукции и содержанием реакционноспособного железа наблюдаются в осадках ложа океана, в которых понижено содержание ОВ, невысокая интенсивность бактериальных процессов и сравнительно низкие скорости осадконакопления. На поверхности дна осадки ложа океана имеют окисленный слой, толщина которого увеличивается в направлении пелагиали [122—124, 194, 273]. Восстановление сульфатов начинается под окисленным слоем, и здесь продуктивность сульфатредукции значительно ниже способности осадков к связыванию образующегося H_2S . Детальные исследования верхнего слоя осадков, выполненные в последние годы [193, 194], позволяют заключить, что и в осадках ложа океана мощность слоя с активным процессом сульфатредукции, в котором происходит накопление форм восстановленной серы, ограничена 25—45 см.

На примере ст. 57 и 59, выполненных в осадках краевой части Перуанской котловины Тихого океана (рис. 5.1), можно видеть, что практически равномерное нарастание содержания ΣS_{H_2S} ограничивается слоем не более 0,5 м. Для осадков ложа океана не характерно присутствие свободного H_2S , т.е. диагенетический процесс не доходит до строго анаэробных условий, поскольку не исчерпывается запас $Fe_{реакц}$ в осадках. Тем не менее и диффузионное проникновение кислорода в толщу отложений (учитывая при этом еще и их восстановленный характер) ограничено. Здесь также создаются в толще отложений анаэробные условия (но бессероводородные). Например, на ст. 59 (см. рис. 5.1) с горизонта 60—80 см ($C_{орг}$ 2,6—2,7%) и ниже сульфатредуцирующий процесс либо прекращается полностью, либо значительно ослаблен. Микробиологические данные для осадков этих станций противоречивы. С одной стороны, сульфатредуцирующие организмы не обнаружены [76], с другой — определение интенсивности сульфатредукции по методу с ^{35}S показывает, что образование H_2S к нижним частям колонок усиливается [81].

Осадки ложа океана, особенно в зоне выклинивания восстановительных процессов, часто содержат в составе $Fe_{реакц}$ заметные количества соединений $Fe(III)$. Наблюдаемые закономерности в развитии сульфатредуцирующего процесса указывают, что ион Fe^{3+} не может служить окислителем в процессах ферментативного сбраживания ОВ.

Таким образом, среди многих факторов, влияющих на процесс бактериального образования H_2S в осадках, выделяются главные, определяющие накопления соединений восстановленной серы. Это прежде всего содержание ОВ и его качественный состав, определяющие интенсивность процесса сульфатредукции; содержание реакционноспособных форм железа, способных к взаимодействию с образующимся сероводородом, определяющее накопление сульфидов железа и в конечном счете величину ΣS_{H_2S} в осадках.

7.3. Взаимосвязь между содержанием органического вещества и накоплением восстановленной серы

Попытки связать накопление восстановленной серы в осадках с содержанием ОВ, исходя из общих положений теории диагенеза, впервые предложены Н.М. Страховым [303] в приложении к глубоководным осадкам Черного моря. Были выявлены корреляции между $C_{орг}$ и $S_{пирит}$, $C_{орг}$ и $S_{орг}$ при очень большом разбросе данных. Позже при изучении древнечерноморских сапропелей с содержаниями $C_{орг} > 5\%$ показано, что в этом случае взаимосвязь между $C_{орг}$ и восстановленной серой отсутствует [394].

При изучении геохимии серы в осадках морей и океанов затем неоднократно приводились данные о более или менее ярко выраженной взаимосвязи между содержанием $C_{орг}$ и общей восстановленной серой в осадках. В многочисленных работах, посвященных этому вопросу, при сопоставлении содержаний $C_{орг}$ и $S_{пирит}$ или общей восстановленной серы (ΣS_{H_2S}) использовались различные подходы. Наиболее распространенным является сопоставление результатов определения ΣS_{H_2S} и остаточного $C_{орг}$ в отдельных пробах осадков, расположенных в зоне стабилизации содержания восстановленной серы [57, 116, 144, 145, 194, 270, 372]. Сравнение проводилось также на примере средних содержаний ΣS_{H_2S} в колонке осадков с исходным содержанием $C_{орг}$, за которое принималось содержание в поверхностном слое отложений [144, 145, 194]. Наконец, сравнивались средние концентрации $C_{орг}$ и ΣS_{H_2S} для отдельных колонок по пробам, отобранным ниже зоны стабилизации содержания восстановленной серы [144, 192, 193, 372]. Обзор этих данных сделан нами в обобщении по глобальному циклу серы [298].

Для настоящей работы из общего банка данных по содержанию общей восстановленной серы и углерода ОВ в осадках морей и океанов была сделана выборка в 168 колонок (1016 отдельных определений на различных горизонтах). Средние данные по содержанию ΣS_{H_2S} и $C_{орг}$ (ниже зоны стабилизации восстановленной серы) в отдельных колонках показаны на рис. 7.3.

Другое сопоставление накопления суммы восстановленных форм серы в осадках с содержанием ОВ сделано по усредненным данным для осадков основных геоморфологических зон дна разных районов Мирового океана. Для этого использованы усредненные результаты для 49 точек (табл 9.3, рис. 7.4). Осреднение проведено на основе имеющихся ~ 1750 определений с 388 станций, для которых мы располагали данными по ΣS_{H_2S} (или $S_{пирит}$) и $C_{орг}$. На рисунке видна хорошо выраженная взаимосвязь между остаточным содержанием ОВ и концентрацией ΣS_{H_2S} в осадках.

Хорошо выраженная зависимость между содержанием восстановленной серы и ОВ наблюдается не только в современных, но и прослеживается в осадках геологического прошлого. Так, по данным анализа кернов глубоководного бурения видна взаимосвязь $S_{общ}$ и $C_{орг}$ в осадках, вскрытых скважиной 379А в Черном море, с коэффициентом парной корреляции $r = 0,55$, что видно из рис. 7.5 [425].

В общем виде зависимость содержания общей серы осадков от содержания $C_{орг}$ прослеживается и по данным анализа кернов глубоководного бурения Атлантического океана [426].

Имеющийся материал позволяет сделать некоторые заключения о взаимосвязи ОВ и геохимического проявления сульфатредуцирующего процесса, выраженного накоплением производных H_2S . В зависимости от содержания ОВ можно выделить три типа

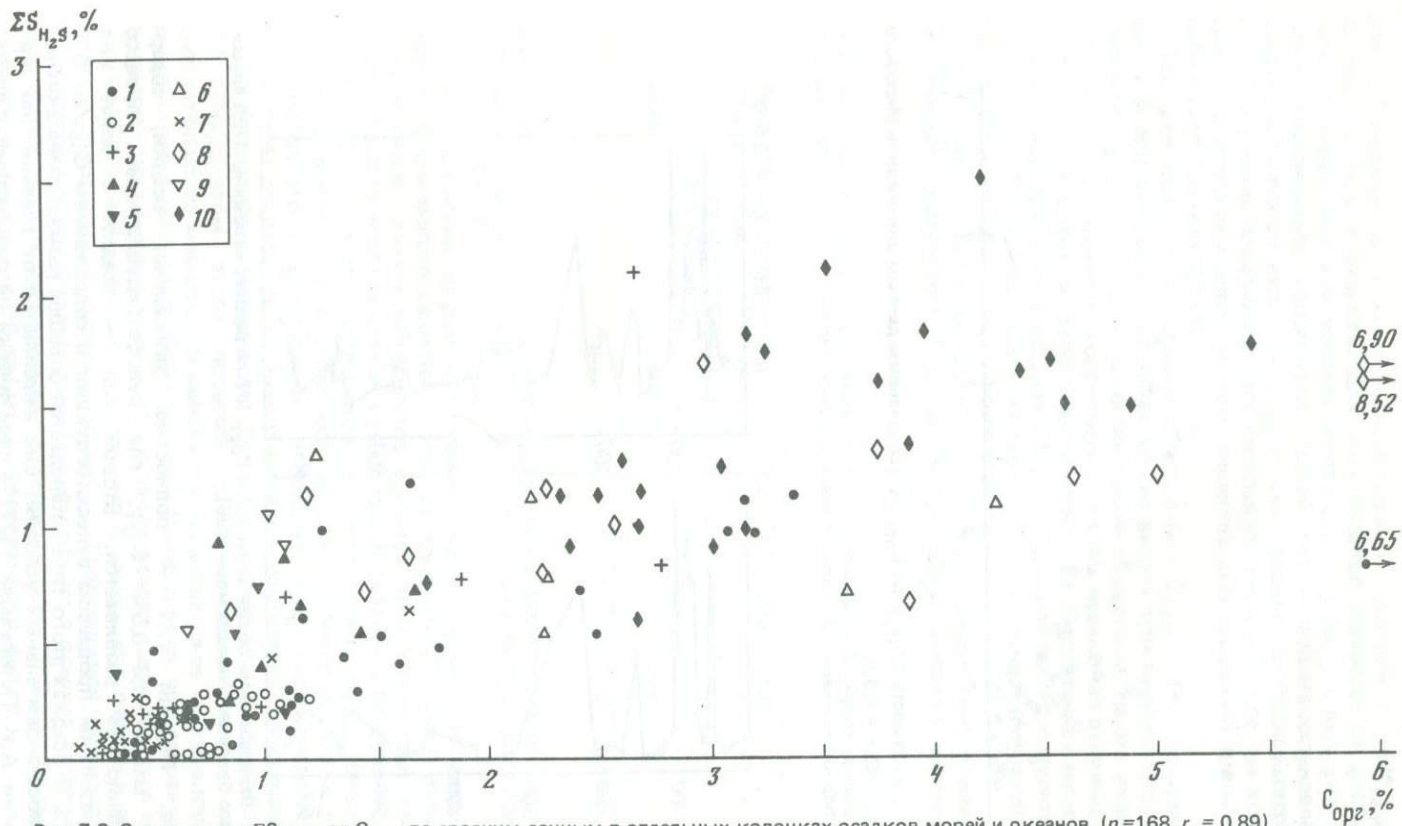


Рис. 7.3. Зависимость ΣS_{H_2S} от $C_{орг}$ по средним данным в отдельных колонках осадков морей и океанов ($n=168, r = 0,89$)

Океаны: 1 — Тихий (36); 2 — Индийский (34); 3 — Атлантический (12). Моря: 4 — Охотское (7); 5 — Южно-Китайское (7); 6 — Калифорнийский залив (6); 7 — Средиземное (26); 8 — Черное (18); 9 — Азовское (3); 10 — Балтийское (19). В скобках указано число колонок

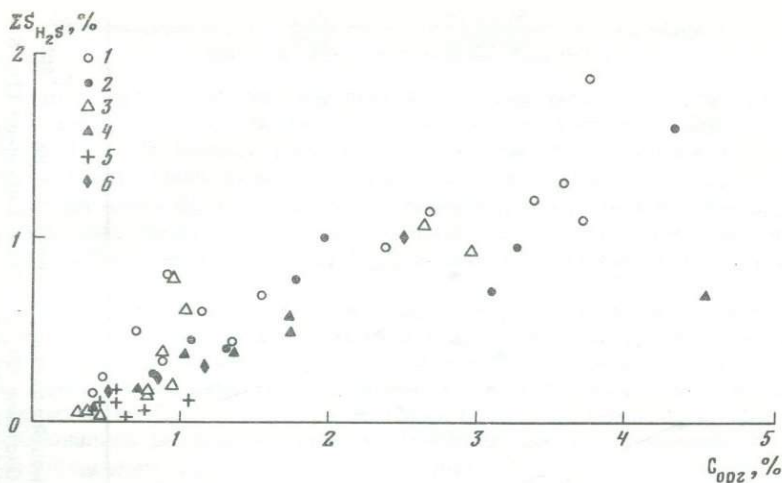


Рис. 7.4. Зависимость ΣS_{H_2S} от C_{org} по усредненным данным для осадков Мирового океана ($n = 49, r = 0,93$)

1 — шельф морей; 2 — шельф открытого океана; 3 — склон и ложе морей; 4 — склон и подножие океана; 5 — ложе океана, окраины пелагиали; 6 — глубоководные желоба

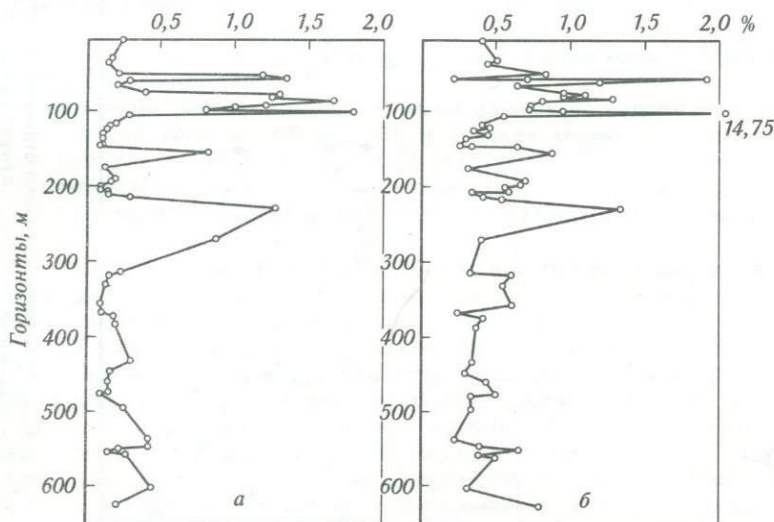


Рис. 7.5. Распределение общей серы (а) и C_{org} (б) по разрезу скважины 379А глубоководного бурения в Черном море [426]

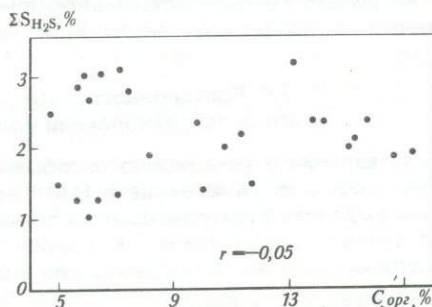
осадков. Первый тип — полностью окисленные осадки, содержащие менее 0,3–0,5% C_{org} , где сульфатредуцирующий процесс совершенно не развивается. Второй тип — осадки с более или менее развитым процессом сульфатредукции и содержанием C_{org} от 0,5 до 2–3%. В осадках этого типа наблюдается большое разнообразие окислительно-восстановительных условий: они изменяются от глеевой (по терминологии А.И. Перельмана [427]), практически не содержащей сульфи-

дов, обстановки до сильновосстановительных условий с присутствием свободного H_2S в осадках. Для этих осадков наблюдается достаточно хорошо выраженная взаимосвязь между $C_{орг}$ и ΣS_{H_2S} с высоким значением коэффициента корреляции. Третий тип — сильновосстановленные осадки, содержащие выше 3% $C_{орг}$ и, как правило, свободный сероводород. Содержание соединений восстановленной серы высокое, но корреляция с содержанием органического вещества либо выражена очень слабо, либо полностью отсутствует.

Так, для колонок со средним содержанием $C_{орг} > 3\%$, показанных на рис. 7.3, для выборки из 28 точек можно видеть практическое отсутствие зависимости между ΣS_{H_2S} и органическим веществом. На это указывает и значение коэффициента корреляции $r = 0,41$, невысокая величина которого для этой выборки статистически незначима. Ослабление взаимосвязи между концентрациями в осадках ΣS_{H_2S} и $C_{орг}$ для проб с концентрацией $C_{орг} > 2 \div 3\%$ можно видеть из табл. 7.1, составленной по результатам анализа осадков района Перуанского апвеллинга [194, 372].

Закономерная связь между $C_{орг}$ и ΣS_{H_2S} совершенно пропадает с увеличением содержания $C_{орг}$ до экстремально высоких величин, что

Рис. 7.6. Зависимость ΣS_{H_2S} от $C_{орг}$ в сапропелевых илах древнечерноморских осадков



было показано на примере сапропелевых илов древнечерноморских осадков Черного моря, где содержание OB в расчете на $C_{орг}$ достигает 20% (рис. 7.6) [394, 428].

Факт нарушения корреляции между содержаниями восстановленной серы и органического вещества в осадках приконтинентальной зоны осадконакопления океана объясняется высокой продуктивностью процесса бактериального восстановления сульфатов. В осадках с большой концентрацией OB высокая интенсивность образования H_2S приводит к быстрому связыванию в пирит реакционноспособного железа, к появлению свободного H_2S и созданию в осадках строго анаэробных условий, что, в свою очередь, резко замедляет или практически прекращает деятельность сульфатредуцирующих бактерий и анаэробную минерализацию OB . Результатом этого процесса является захоронение в осадках сравнительно лабильного органического вещества из-за консервирующего воздействия строго анаэробных условий. Иначе говоря, восстановительный потенциал органического вещества в таких осадках используется не полностью. Причиной является недостаточно высокое содержание в осадках железа, способного к взаимодействию с образующимся сероводородом, а следствием — недостаточно высокое накопление в осадках восстановленных форм серы и наблюдаемое отставание роста ΣS_{H_2S} (пирита) от увеличения содержания OB при его высоких концентрациях.

Таблица 7.1

Коэффициенты корреляции (r) между содержаниями $C_{\text{орг}}$ и $\Sigma S_{\text{H}_2\text{S}}$ для разных концентраций ОВ в осадках

Концентрация $C_{\text{орг}}$, %	Число проб	r
Все пробы (0,48–10,50)	62	0,83
< 2,0	36	0,75
< 4,0	55	0,94
> 2,0	26	0,26
> 3,0	15	0,12
2,0–4,0	19	-0,23

Из сказанного следует, что роль реакционноспособного железа осадков значительно больше, чем только фактора, определяющего величину накопления восстановленной серы. Не менее важным представляется его влияние на кинетику процессов бактериальной сульфатредукции, а в конечном счете на динамику окислительно-восстановительных процессов диагенеза, связанных с процессами анаэробной минерализации ОВ .

7.4. Реакционноспособное железо осадков и его роль в накоплении восстановленной серы

Представление о реакционноспособном железе осадочных пород и современных осадков было введено Н.М. Страховым и Э.С. Залманзон [429] с целью выделить аутигенно-диагенетический комплекс минералов железа из его валового содержания и отделить от железа обломочных минералов, практически инертных в процессах диагенеза:

$$Fe_{\text{вал}} = Fe_{\text{реакц}} + Fe_{\text{обл.}}$$

По предложенной Э.С. Залманзон [430] методике, определения $Fe_{\text{реакц}}$, основанной на обработке проб осадков натуральной влажности 0,5 N HCl с кратковременным нагреванием до кипения, в состав его включаются гидроксиды, карбонаты, фосфаты, аутигенные силикаты и растворимые в HCl сульфиды (гидротроилит, маккинавит, мельниковит). Железо пирита также включается в реакционноспособное, содержания его рассчитывают по содержанию $S_{\text{пирит}}$. Другой метод, используемый для изучения современных осадков в Институте океанологии им. П.П. Ширшова АН СССР, предусматривает обработку пробы осадка $\sim 3N \text{ H}_2\text{SO}_4$ на холоду [431]. По этой методике в раствор переходят все перечисленные формы железа, но этот метод "мягче", и поэтому содержание $Fe_{\text{реакц}}$ практически всегда получается ниже, чем при применении HCl.

Состав реакционноспособного железа представляют следующим образом:

$$Fe_{\text{реакц}} = Fe^{3+} + Fe^{2+} + Fe_{\text{пирит}} + Fe_{\text{сульфид}}$$

где $Fe_{\text{сульфид}}$ — железо кислоторастворимых сульфидов. Часто железо пирита и кислоторастворимых сульфидов объединяют в $Fe_{\text{сульфид}}$, которое, однако, в большинстве случаев представлено практически железом пирита.

Как и все методы рационального анализа, методы определения $Fe_{\text{реакц}}$ в достаточной мере условны и для получения сопоставимых результатов

требуют строгого соблюдения условий их проведения. Все приводимые ниже результаты по формам железа получены на свежем материале осадков в лабораторных условиях экспедиционного судна.

Многочисленные данные по закономерностям распределения и составу $Fe_{\text{реакц}}$ показывают, что в пелагических, полностью окисленных осадках океана реакционноспособное железо представлено только соединениями $Fe(III)$ в виде слабокристаллизованных гидратов оксида и аморфного гидроксида [121–124]. Это присуще и окисленному слою на поверхности осадков краевой части ложа, континентального склона и шельфа океана, а также и окисленному слою осадков морей [131, 383].

В краевой области осадков ложа океана с более высоким содержанием органического вещества под поверхностным окисленным слоем начинаются восстановительные процессы, затрагивающие и формы реакционноспособного железа. Данные рис. 7.7 позволяют проследить за динамикой процесса восстановления $Fe(III)$ и за превращением форм $Fe_{\text{реакц}}$ в такого рода осадках.

Осадки ст. 57 располагаются в краевой пелагической части профиля района Перуанского апвеллинга, вблизи выклинивания зоны восстановленных осадков [194]. Они представлены гемипелагическими глинами с содержанием $C_{\text{орг}}$ от 0,48 до 1,5%. На поверхности имеют окисленный слой (15 см). В расположенных ниже восстановленных осадках содержание ΣS_{H_2S} изменяется от 0,037 до 0,126%. Содержание валового железа сравнительно постоянно и изменяется от 3,63 до 4,75%, колебания в содержании $Fe_{\text{реакц}}$ значительно больше (0,42–1,06%). Из рис. 7.7 видно, что в окисленном слое $Fe_{\text{реакц}}$ представлено только соединениями $Fe(III)$. В интервале 15–35 см с началом восстановительных процессов происходит быстрое превращение $Fe(III) \rightarrow Fe(II)$. Ниже горизонта 35 см содержание $Fe(III)$ в составе $Fe_{\text{реакц}}$ меняется (17–47%).

Слабый процесс сульфатредукции продолжается в осадках до горизонта 60 см. В связи с этим происходит образование $Fe_{\text{пирит}}$, который на горизонте 60 см составляет $\sim 11\%$ от $Fe_{\text{реакц}}$. Ниже по колонке содержание сульфидного железа незначительно колеблется.

Таким образом, в краевых частях пелагической зоны восстановленных осадков основу $Fe_{\text{реакц}}$ составляют соединения $Fe(II)$ в виде аутигенных силикатов с большей или меньшей примесью $Fe(III)$. Сульфидные формы имеют сугубо подчиненное значение.

Осадки ст. 59 получены из того же Перуанского района. Станция выполнена на ложе океана на океанской стороне Перуанского желоба. Для осадков этой станции характерны более высокие содержания $C_{\text{орг}}$ (0,82–2,62%), ΣS_{H_2S} (0,19–0,80%). Осадки имеют довольно постоянное содержание $Fe_{\text{вал}}$ (3,72–4,49%), за исключением горизонта 5–10 см (6,55%). Содержание $Fe_{\text{реакц}}$ изменяется от 0,65 до 1,29% с более высокой концентрацией в слое восстановленных осадков. Из рис. 7.7 видно, что уже в поверхностном слое (0–5 см) примерно 9% от $Fe_{\text{реакц}}$ представлено соединениями двухвалентного железа. Тонкую окисленную пленку с поверхности осадков отобрать на исследование не удалось. Восстановление $Fe(III)$ до $Fe(II)$ в составе реакционноспособного железа заканчивается в верхнем 15-сантиметровом слое. В расположенных ниже восстановленных осадках содержание $Fe(III)$ колеблется, не превышая $\sim 20\%$ от $Fe_{\text{реакц}}$.

Сульфидные формы железа в следовых количествах обнаруживаются в верхнем слое 0–5 см. Ниже, до горизонта ~ 60 см, происходит непрерывное нарастание $Fe_{\text{пирит}}$ в составе $Fe_{\text{реакц}}$ до уровня $\sim 50\%$. Ниже этого горизонта происходит некоторое уменьшение сульфидных форм в составе $Fe_{\text{реакц}}$,

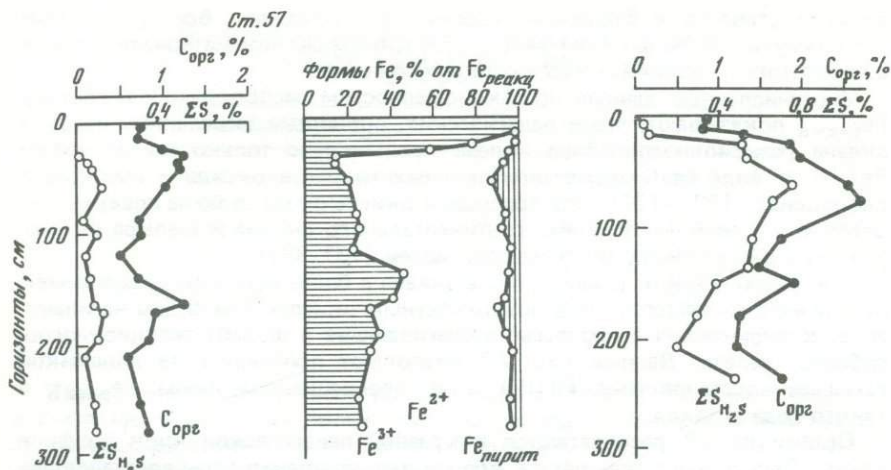


Рис. 7.7. Динамика превращения реакционноспособных форм железа и накопление общей восстановленной серы и $C_{орг}$ в переходных осадках ложа Тихого океана

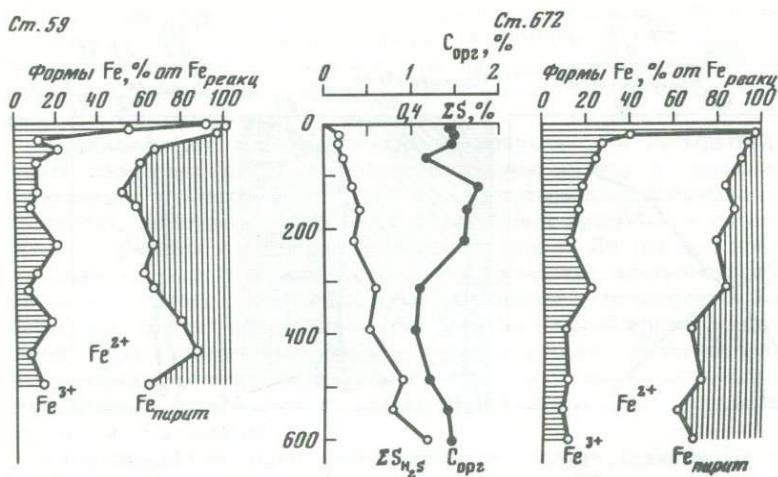
связанное с общим уменьшением содержания ΣS_{H_2S} в осадках. Последнее объясняется изменением условий осадконакопления во времени.

Сравнивая скорость восстановления $Fe(III)$ в $Fe(II)$ и скорость сульфатредукции (рост ΣS_{H_2S} и $Fe_{пирит}$ в составе $Fe_{реакц}$), можно отметить, что первый процесс идет значительно быстрее. Из рисунка также видно, что образование пирита происходит главным образом за счет $Fe(II)$ осадков.

Сравнивая состав $Fe_{реакц}$ в осадках ст. 57 и 59, следует отметить, что с ростом содержания $C_{орг}$ и приближением к континенту происходят заметные изменения. В осадках ст. 59 основу $Fe_{реакц}$ составляют $Fe(II)$ и $Fe_{пирит}$ в переменных отношениях, а $Fe(III)$ занимает подчиненное положение.

Осадки ст. 672, полученные с ложа океана на Мексиканском разрезе в Тихом океане, по характеру изменения $Fe_{реакц}$ в диагенезе имеют много общего с осадками ст. 59. Они характеризуются сравнительно высоким содержанием $C_{орг}$ (1,04–1,79%), концентрацией ΣS_{H_2S} от 0,06 до 0,50% с явной тенденцией к увеличению с глубиной. Концентрация $Fe_{вал}$ по вертикали изменяется мало — от 3,87 до 5,02%, а $Fe_{реакц}$ составляет 0,77–1,16%. На поверхности осадков хорошо выражен окисленный слой толщиной 3 см. Характерной особенностью этой колонки осадков, как видно из рис. 7.7, является непрерывное пилообразное увеличение содержания $Fe_{пирит}$ до $\sim 37\%$ в составе $Fe_{реакц}$, что, однако, не свидетельствует о продолжающемся на глубоких горизонтах процессе образования сероводорода. Такое распределение ΣS_{H_2S} и $Fe_{пирит}$ отражает изменения условий осадкообразования (см. подраздел 7.1).

Общим для всех изученных осадков ложа океана является хорошо выраженный избыток $Fe_{реакц}$ по сравнению с продуктивностью бактериального образования H_2S . Эти осадки не достигают насыщения сероводородом, и свободный H_2S в них не обнаруживается. Формирование диагенетически измененного аутигенного комплекса форм $Fe_{реакц}$, как и ΣS_{H_2S} , проходит в верхнем слое отложенный (в пределах верхних ~ 50 см). Поскольку интенсивность сульфатредукции с углублением в



толщ отложений резко уменьшается, то состав форм $Fe_{реакц}$ стабилизируется в нижележащих осадках. Наблюдаемые в нижних горизонтах колонок иногда значительные изменения в составе форм $Fe_{реакц}$ как в направлении увеличения $Fe_{пирит}$, так и за счет увеличения $Fe(III)$ отражают изменения условий осадконакопления во времени.

Превращение форм реакционноспособного железа в сильновосстановленных прибрежных осадках шельфа и континентального склона имеет специфические черты, отличающие его от процессов в переходной зоне осадков океана. На рис. 7.8 показано распределение соединений серы в иловых водах, ΣS_{H_2S} и форм железа в сильновосстановленных осадках у берегов Японии (ст. 6162), Калифорнийского залива (ст. 664) и у берегов Мексики (ст. 668). Видно, что уже в верхних горизонтах происходит быстрое и практически равномерное возрастание ΣS_{H_2S} с углублением в толщу осадков. Затем наблюдается резкое замедление роста ΣS_{H_2S} в колонке ст. 664 и полная стабилизация ее величины в колонках станций 6162 и 668. Во всех случаях это связано с появлением свободного H_2S в осадках.

Стабилизация содержания ΣS_{H_2S} в сильновосстановленных осадках становится понятной, если рассмотреть динамику изменения состава реакционноспособных форм железа. По мере развития сульфатредуцирующего процесса в составе $Fe_{реакц}$ происходит резкое увеличение пиритного железа за счет уменьшения двухвалентных сульфидных форм (см. рис. 7.8). С момента появления свободного H_2S в осадках количество пиритного железа стабилизируется, и в нижних горизонтах состав реакционноспособных форм железа практически постоянен. Поскольку пиритная сера является определяющей в сумме производных сероводорода, становится понятной и стабилизация в описанных условиях величины ΣS_{H_2S} .

Причиной стабилизации содержания ΣS_{H_2S} в сильновосстановленных осадках является факт насыщения реакционноспособных форм железа сероводородом. Появление свободного H_2S в осадках является хорошим индикатором, свидетельствующим, что превращение реакционноспособных форм железа в осадках практически завершено. Следует заметить, что это явление, установленное впервые в осадках кислородной зоны Черного моря [264, 383], подтвержденное для осадков Тихого океана [143, 145], имеет, по-видимому, универсальный и всеобщий характер.

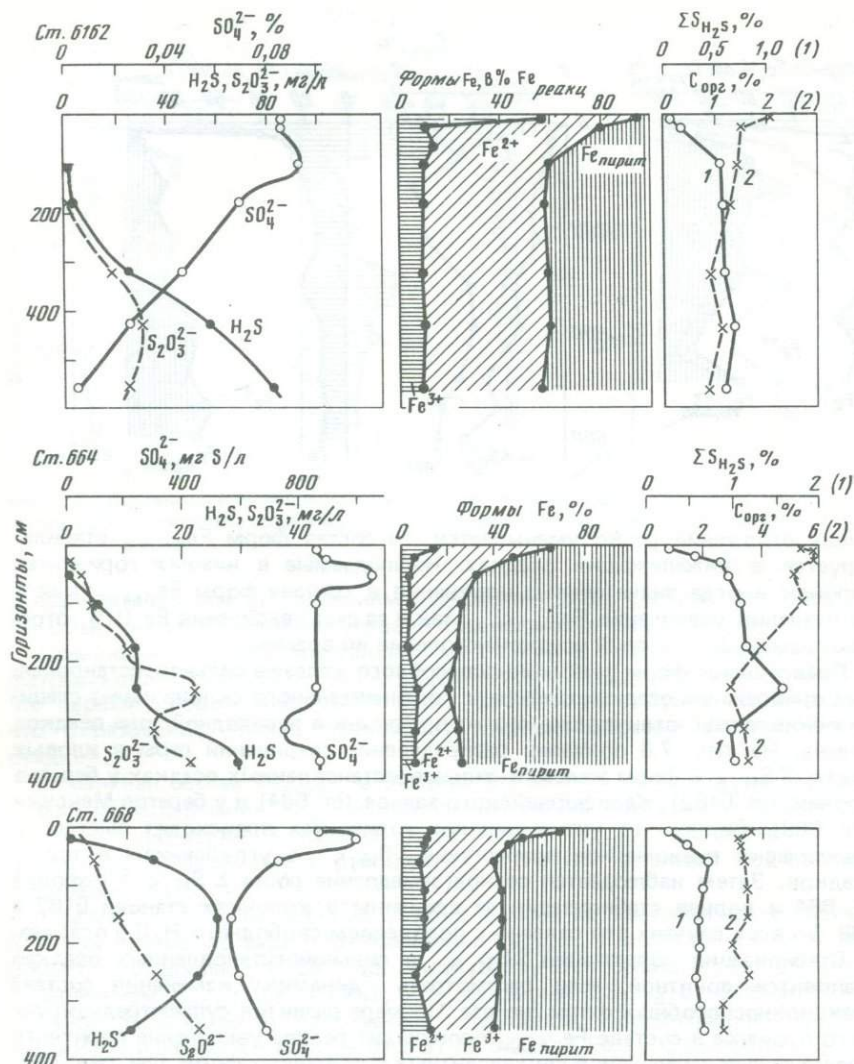


Рис. 7.8. Динамика распределения растворимых соединений серы в иловых водах, накопления общей восстановленной серы и превращения $Fe_{\text{реакц}}$ в восстановленных осадках Тихого океана

Интересно отметить, что содержание реакционноспособного железа в осадках определяют различными методами (вытяжки $3N H_2SO_4$ на холоду, $0,5N HCl$ при нагревании до кипения, даже $12N HCl$). Однако во всех случаях при стабилизации накопления ΣSH_2S в осадках устанавливается постоянное содержание $Fe_{\text{пирит}}$ в составе реакционноспособного железа. Меняется только абсолютное значение содержания в зависимости от агрессивности агента, с помощью которого определено содержание реакционноспособного железа. Чем агрессивнее выщелачивающий агент, тем, естественно, выше общее содержание $Fe_{\text{реакц}}$ и тем меньше в его составе отно-

сительное содержание $Fe_{\text{пирит}}$. К примеру, можно сослаться на данные Р. Бернера [101], который приводит результаты изучения двух колонок сильновосстановленных осадков, где $Fe_{\text{реакц}}$ определялось с помощью 12N HCl, а стабилизация $Fe_{\text{пирит}}$ наступает в 10 и 20 см от поверхности дна.

Независимо от содержания ОВ и интенсивности сульфатредукции в пирит переходит не все реакционноспособное железо, а только его часть. Происходит это потому, что параллельно сульфидообразованию в осадках протекает, по-видимому, процесс образования аутигенных силикатов железа, устойчивых к разрушению сероводородом. До тех пор пока в осадках имеется ресурс реакционноспособного железа, доступного для связывания в сульфид, образовавшийся сероводород связывается нацело на месте, происходит возрастание ΣS_{H_2S} и свободный H_2S в осадках отсутствует. При интенсивном процессе восстановления сульфатов запаса реакционноспособного железа в осадках нехватает, следствием чего является стабилизация содержания восстановленных форм серы и появление свободного H_2S в осадках.

Аналогичная ситуация наблюдается в составе реакционноспособных форм железа в осадках сероводородной зоны Черного моря (рис. 7.9). Реакционноспособное железо, как и многие геохимически подвижные элементы, образует максимумы концентрации в осадках центральных частей западной и восточной халистаз бассейна (рис. 7.9, а). Несмотря на мощный слой сероводородной воды, в составе $Fe_{\text{реакц}}$ всегда присутствует несульфидное двухвалентное (по-видимому, силикатное) железо. Сульфидное железо (сумма железа моносulfида и пирита) составляет ~50%, максимум — до 68%, только в глубоководных частях халистатических зон. Сравнение схематических карт распределения $Fe_{\text{сульфид}}$ (рис. 7.9, б) и ΣS_{H_2S} , представленной в основном серой пирита (рис. 9.1), показывает их большое сходство и объясняет характер накопления ΣS_{H_2S} в центральных частях халистатических зон. При этом следует заметить, что как и в осадках океана, где величина содержания ΣS_{H_2S} по вертикали перестает расти с появлением свободного H_2S , в современных глубоководных осадках Черного моря рост ΣS_{H_2S} с углублением в толщу отложений практически не происходит или наблюдается лишь в незначительной степени [14, 266]. Это указывает на насыщение реакционноспособного железа сероводородом в ходе седиментации через толщу воды и в самом верхнем слое отложений.

Возрастание содержания ΣS_{H_2S} в нижележащих древнечерноморских сапропелевых илах, которое обеспечивается в основном увеличением содержания серы пирита, объясняется очень необычным составом реакционноспособного железа. Аналогичная ситуация наблюдается в осадках Готландской впадины Балтийского моря, где содержание $Fe_{\text{реакц}}$ сильно повышено, а состав его необычен (рис. 6.3).

По имеющимся данным [270], концентрация $Fe_{\text{реакц}}$ в голоценовых осадках Готландской впадины изменяется от 0,9 до 4,5%, а в позднеледниковых глинах — от 0,5 до 6,5%. Для сравнения можно привести данные по содержанию $Fe_{\text{реакц}}$ в других водоемах, осадки которых также обогащены органическим веществом: сероводородная зона Черного моря (1,34—3,14%) [432], район Перуанского апвеллинга (0,31—1,55%) [194], Калифорнийский залив (0,54—1,83%) [122], побережье Мексики в Тихом океане (0,62—1,49%) [122].

Результаты изучения состава $Fe_{\text{реакц}}$, приведенные на рис. 6.3 и в работе [270], показывают, что подавляющая часть реакционноспособного железа даже на поверхности изученных осадков представлена двухвалентными

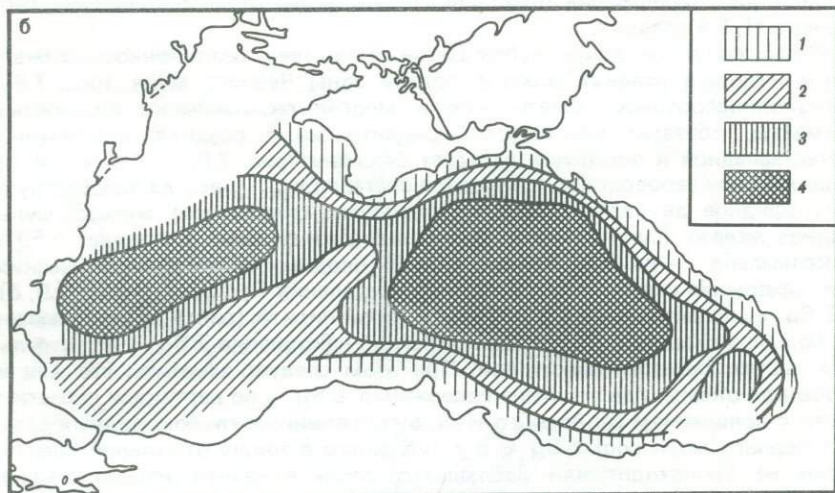
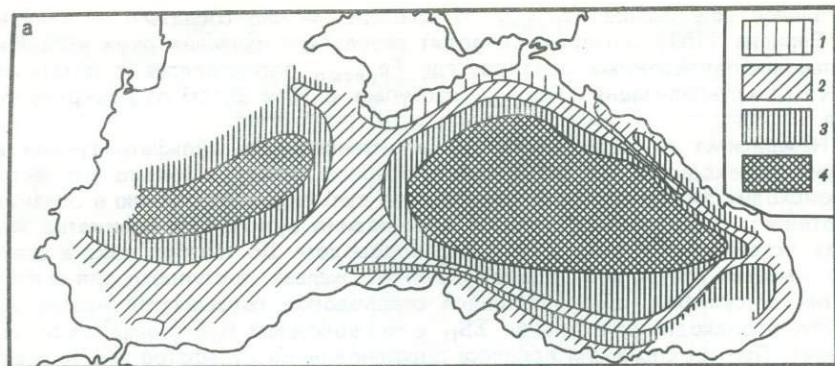


Рис. 7.9. Распределение реакционноспособного железа (а) и сульфидного железа (б) в поверхностном слое осадков сероводородной зоны Черного моря [432]

а — % в расчете на бескарбонатное вещество осадков: 1 — <2,5; 2 — 2,5–3,0; 3 — 3,0–3,5; 4 — > 3,5; б — $Fe_{\text{сульфид}} + \text{пирит}$ в % от $Fe_{\text{реакц}}$: 1 — < 30; 2 — 30–40; 3 — 40–50; 4 — > 50

сульфидными и несульфидными формами. Содержание $Fe(III)$ в позднеголоценовых осадках не достигает 10% от $Fe_{\text{реакц}}$. В двухвалентных формах $Fe_{\text{реакц}}$ в большинстве изученных проб преобладают сульфиды. Особенно велико содержание $Fe_{\text{сульфид}}$ (пирит + кислоторастворимые сульфиды) в составе $Fe_{\text{реакц}}$ на горизонтах максимумов $C_{\text{орг}}$ и ΣS_{H_2S} . В этих случаях содержание сульфидных форм увеличивается до 90% (и более) от общего $Fe_{\text{реакц}}$. Высокая степень сульфидизации $Fe_{\text{реакц}}$ в осадках Готландской впадины является аномальной. Обычно в сильно-восстановленных осадках доля сульфидного железа составляет 40–60% $Fe_{\text{реакц}}$, редко (в отдельных горизонтах) поднимается до 70–80% [143, 194, 282, 383, 386, 432]. Это связано с конкурирующим процессом образования аутигенных силикатов $Fe(II)$, протекающим параллельно образованию сульфидов. Однако осадки Готландской впадины, по данным

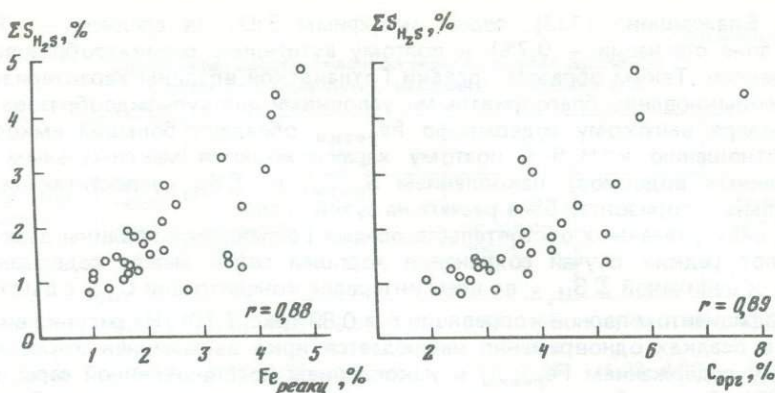


Рис. 7.10. Взаимосвязь содержаний ΣS_{H_2S} , $Fe_{реакц}$ и $C_{орг}$ в осадках Готландской впадины

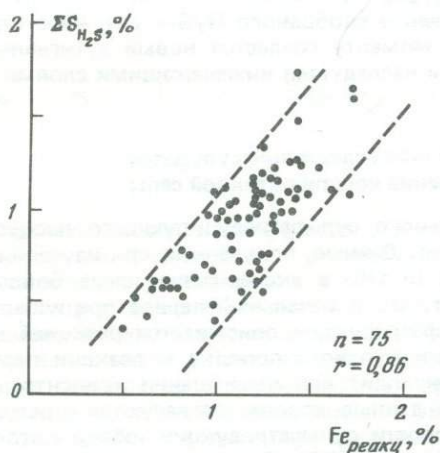
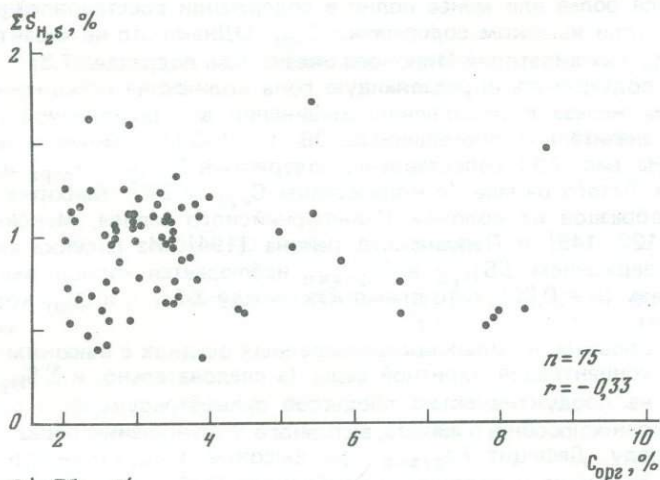


Рис. 7.11. Связь содержания ΣS_{H_2S} , $Fe_{реакц}$ и $C_{орг}$ в осадках с концентрацией $C_{орг} > 2\%$

А.И. Блажчишина [433], бедны аморфным SiO_2 (в среднем — 1,85%, а в зоне стагнации — 0,7%) и поэтому аутигенное силикатообразование подавлено. Таким образом, осадки Готландской впадины характеризуются необыкновенно благоприятными условиями для сульфидообразования, благодаря высокому содержанию $\text{Fe}_{\text{реакц}}$ обладают большой емкостью по отношению к H_2S и поэтому характеризуются максимальным (из изученных водоемов) накоплением $\text{S}_{\text{пирит}}$ и $\Sigma \text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$, достигающим в отдельных горизонтах 5% в расчете на сухой осадок.

В силу указанных обстоятельств осадки Готландской впадины демонстрируют редкий случай сохранения хорошей связи между содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ и величиной $\Sigma \text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ во всем интервале концентраций $\text{C}_{\text{орг}}$ с высоким коэффициентом парной корреляции $r = 0,89$ (рис. 7.10). Из рисунка видно, что в осадках одновременно наблюдается ярко выраженная корреляция между содержанием $\text{Fe}_{\text{реакц}}$ и накоплением восстановленной серы ($r = 0,88$). Таким образом, именно благодаря высокому содержанию $\text{Fe}_{\text{реакц}}$ в осадках Готландской впадины, восстановительная способность ОВ здесь реализуется более или менее полно в содержании восстановленных форм серы даже при высоком содержании $\text{C}_{\text{орг}}$. Однако это не характерно для осадков других акваторий Мирового океана (см. подраздел 7.3).

Чтобы подчеркнуть определяющую роль количества реакционноспособных форм железа в накоплении соединений восстановленной серы для осадков, значительно обогащенных ОВ ($> 2 \div 3\%$), приведем еще один пример. На рис. 7.11 сопоставлены содержания $\Sigma \text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$, $\text{C}_{\text{орг}}$ и $\text{Fe}_{\text{реакц}}$ в осадках Тихого океана (с количеством $\text{C}_{\text{орг}} > 2\%$). Выборка насчитывала 75 образцов из колонок Калифорнийского залива, Мексиканского разреза [122, 145] и Перуанского района [194]. Из рисунка видно, что между содержанием $\Sigma \text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ и $\text{Fe}_{\text{реакц}}$ наблюдается хорошо выраженная взаимосвязь ($r = 0,86$), в то время как между $\Sigma \text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ и $\text{C}_{\text{орг}}$ корреляция отсутствует.

Таким образом, в сильновосстановленных осадках с высоким содержанием ОВ концентрация пиритной серы (а следовательно, и $\Sigma \text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$) определяется не продуктивностью процессов сульфатредукции, а содержанием реакционноспособного железа, активного по отношению образующемуся сероводороду. Дефицит $\text{Fe}_{\text{реакц}}$ при высокой продуктивности сульфатредукции приводит к появлению свободного H_2S и созданию строго анаэробных условий. К этому моменту создается новый аутигенный комплекс форм $\text{Fe}_{\text{реакц}}$, который наследуется нижележащими слоями осадков.

7.5. Исходное содержание сульфатов и накопление восстановленной серы

Интенсивность бактериального сульфатредуцирующего процесса зависит от содержания сульфатов. Данные, полученные при изучении кинетики анаэробного распада ОВ *in situ* в экспериментальных боксах, помещенных на дне, показывают, что в начальный период при избытке сульфатов и ОВ кинетика сульфатредукции описывается реакцией нулевого порядка. Переход от реакции нулевого порядка к реакции первого порядка при избытке ОВ происходит при уменьшении концентрации SO_4^{2-} до 2 мМ/л [156, 157]. Эти данные хорошо согласуются с результатами лабораторного изучения скорости сульфатредукции, обзор которых приводят М. Гольдхабер и И. Каплан [57]. Следует, однако, учитывать, что и результаты лабораторных экспериментов, и опыты в боксах *in situ* относятся к моделям закрытой по сульфату системы. Кроме того, лаборатор-

Содержание восстановленной серы в осадках бассейнов с различной соленостью наддонных и иловых вод

Место отбора проб	Соленость воды, ‰	C _{орг} , %		ΣS _{H₂S} %		Литература
		на поверхности	в толще	на поверхности	в толще	
Азовское море	11–15	0,33–1,19	0,84–1,28	0,44–1,05	0,59–1,36	[337]
Балтийское море. Готландская впадина	10–13	1,77–3,84	1,77–7,75	0,46–1,68	1,32–4,86	[270]
Черное море						
кислородная зона	18	0,8–1,8	1,30–3,66	Не обн. — 1,38	1,18–1,35	[260, 264]
сероводородная зона	20–22	0,92–5,85	0,92–22,65	0,29–2,46	0,72–3,07	[14, 266, 394]
Охотское море	35	0,32–1,90	0,63–1,90	Не обн. — 0,20	0,19–1,38	[271]
Калифорнийский залив	35	1,00–5,40	0,87–5,80	Не обн. — 0,41	0,47–1,63	[145]
Тихий океан						
побережье Мексики	35	1,37–3,66	0,87–3,49	Не обн. — 0,36	0,07–1,24	[145]
северо-западная часть	35	0,52–2,10	0,37–1,73	Не обн. — 0,07	0,07–1,12	[143]
побережье Перу	35	0,72–6,90	0,45–10,50	Не обн. — 0,68	0,04–1,73	[194]

ные эксперименты проводились в строго анаэробных условиях, а в опытах с боксами на дне фиорда строго анаэробные условия создавались спустя 15 дней после начала эксперимента.

В предыдущих главах было показано, что в природных условиях морских осадков, за исключением водоемов с сероводородным заражением наддонной воды, наиболее интенсивное образование бактериального сероводорода и накопление его производных происходят при аэробно-анаэробных условиях. В этом случае процесс идет в открытой по сульфату системе без изменения содержания в иловой воде, т.е. оно соответствует содержанию в наддонной воде бассейна. Содержание сульфатов в морской воде изменяется пропорционально изменению солености вод бассейна.

Рассмотрение имеющихся данных показывает, что в современных морских и океанских осадках накопление ΣS_{H_2S} практически не зависит от величины исходного содержания сульфатов в наддонной (иловой) воде. Данные по содержанию суммы форм восстановленной серы в осадках бассейнов различной солености приведены в табл. 7.2. Как видно из таблицы, накопление восстановленной серы в осадках никак не связано с исходным содержанием сульфатов в воде. Результаты изучения поверхностного слоя осадков конечно же не отражают истинной картины, поскольку здесь на геохимическое проявление сульфатредуцирующего процесса накладываются другие факторы, и в первую очередь интенсивность аэрации поверхностного слоя осадков. Действительную картину показывают данные по толще отложений для горизонтов осадков, находящихся ниже горизонта диффузионного проникновения сульфатов из наддонной воды. Однако и эти данные совершенно определенно указывают на то, что даже при наиболее низких значениях солености (и содержании сульфатов), встречающихся в современных морских бассейнах, исходное содержание сульфатов не определяет и не ограничивает накопление восстановленной серы в осадках.

Открытая система верхнего слоя осадков обеспечивает поступление в сульфатредуцирующий процесс такого количества сульфатов, которое в десять и более раз превышает их исходное содержание в иловой воде.

7.6. Влияние сероводородного заражения наддонной воды на накопление восстановленной серы

Результаты исследований, суммированные в табл. 7.2, позволяют в общих чертах обсудить вопрос о влиянии сероводородного заражения наддонной воды на накопление производных H_2S в осадках. Из бассейнов, приведенных в этой таблице, только Черное море вот уже ~ 8000 лет имеет постоянный слой сероводородной наддонной воды мощностью в глубоководной части около 2000 м. В Готландской впадине Балтийского моря в нижних слоях воды сероводород появляется периодически, в другое время придонная вода аэрирована. В придонном слое Азовского моря появление сероводорода — явление сезонное, обычно связанное с летним временем. В остальных приведенных в таблице бассейнах воды аэрированы до дна.

Сравнение содержания ΣS_{H_2S} дает возможность заключить, что присутствие слоя сероводородной воды сказывается только на накоплении восстановленной серы в поверхностном слое осадков. На примере донных осадков сероводородной зоны Черного моря видно, что содержание ΣS_{H_2S} изменяется в значительных пределах (рис. 9.1). При изучении соединений серы и железа в осадках кислородной зоны Черного моря отмечено [264, 283], что в толще донных отложений различия между сероводородной и кислородной зонами моря практически исчезают. Поэтому был сделан вывод, что диагенетические превращения в верхних 50–70 см осадков кислородной зоны равноценны по своим результатам влиянию 2000-метрового слоя сероводородной воды. Это явление наблюдается на фоне значительной разности содержания OB .

Имеющиеся данные по содержанию восстановленной серы в осадках Готландской впадины Балтийского моря показывают, что именно в этих осадках наблюдаются максимальные значения ΣS_{H_2S} [270]. Однако известно, что здесь сероводородное заражение непостоянно и маломощно.

Наконец, если отбросить экстремально высокие значения ΣS_{H_2S} , встре-

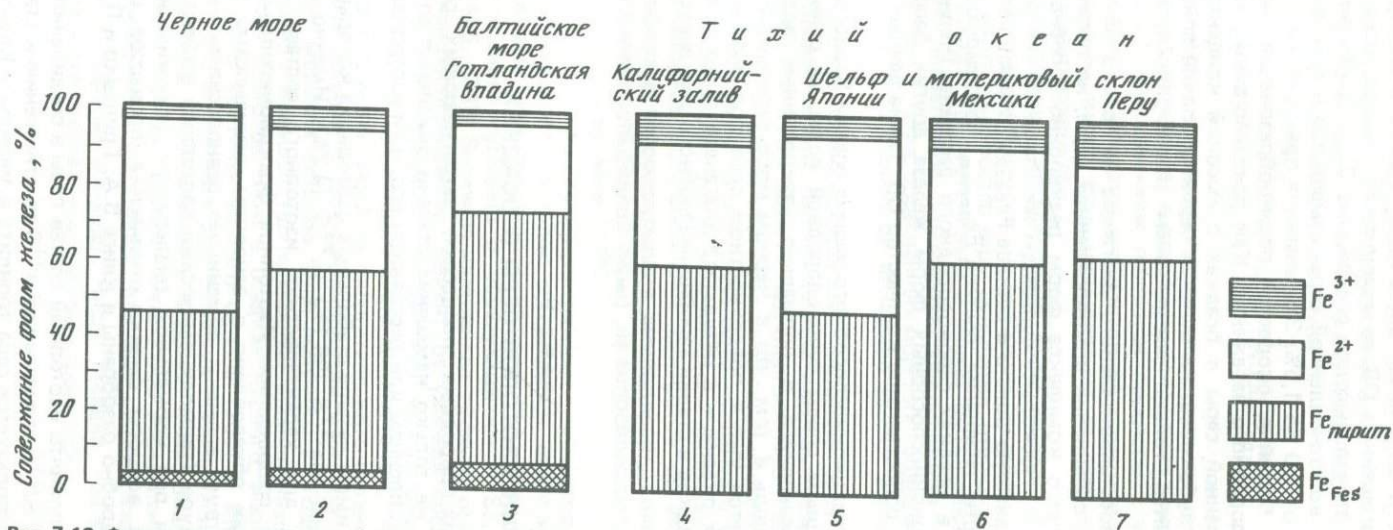


Рис. 7.12. Формы реакционноспособного железа в осадках, обогащенных ОВ
 1 — сероводородная зона, 1500 м; 2 — сероводородная зона, 2000 м; 3 — в воде у дна периодически встречается H₂S; 4—7 — наддонная вода азрирована постоянно; содержание C_{орг}, %: 1 — 2—3; 2 — 3—5; 3 — 3—6; 4 — 1—6; 5 — 1—2; 6 — 3—5; 7 — 1—10

чаемые в сапропелевых и сапропелевидных илах Черного и Балтийского морей, чрезвычайно обогащенных ОВ, то можно сделать вывод, что в толще осадков, имеющих достаточно высокое содержание $C_{орг}$ (1—3% на сухое вещество), содержание восстановленной серы изменяется в сравнительно небольших пределах — от 1,0 до 1,5%. Эти значения практически не зависят от солёности вод бассейна, скоростей осадкообразования, наличия или отсутствия сероводородного заражения. Как показано выше, уровень накопления восстановленной серы в осадках с высокой концентрацией ОВ (в том числе и в глубоководных осадках сероводородной зоны Черного моря) определяется только содержанием реакционноспособного железа.

В ходе процессов восстановительного диагенеза не только возникает H_2S и превращается в соединения восстановленной серы, но происходит перестройка и аутигенного комплекса форм реакционноспособного железа (см. подраздел 7.4). Поскольку сульфиды железа являются основой ΣS_{H_2S} , то они играют важную роль и в составе $Fe_{реакц}$. Имеющиеся данные позволяют провести сравнение состава $Fe_{реакц}$, формирующегося и захоранивающегося в осадках сероводородного бассейна (Черное море), с составом реакционноспособных форм железа других бассейнов, содержащих в осадках сопоставимое количество ОВ. Такие данные приведены на рис. 7.12.

По составу форм реакционноспособного железа осадки Черного моря, находящиеся под мощным слоем сероводородной воды, не отличаются от осадков, захоранивающихся в нормально азрированных водоемах. Разница заключается лишь в том, что в Черном море аутигенный комплекс железа формируется уже в поверхностном слое под воздействием H_2S воды, а в осадках океана — в результате диагенетических превращений в верхнем слое осадков в стадии аэробно-анаэробного диагенеза.

Глава 8

ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ В ОСАДКАХ

В биогеохимических природных процессах, затрагивающих соединения серы, происходит не только изменение степени окисления элемента, сопровождающееся накоплением или рассеянием его, но и изотопное фракционирование.

Как известно, сера имеет четыре стабильных изотопа, из которых относительно распространены два: ^{32}S (95,1%) и ^{34}S (4,2%). Именно эти два изотопа используются для характеристики изотопного состава серы в различных природных соединениях. Изотопное фракционирование серы в природных процессах обусловлено в основном химическими реакциями, в которых участвует элемент: обменными равновесиями изотопов при высокой температуре (термодинамический изотопный эффект) и химическими реакциями при нормальной температуре (кинетический эффект). Теоретические вопросы физико-химических процессов разделения изотопов серы подробно разобраны в книге В.А. Гриненко и Л.Н. Гриненко [178].

В настоящее время принято изотопный состав серы в соединениях выражать не отношением $^{32}S/^{34}S$, а величиной $\delta^{34}S$ по отношению к стандарту. В качестве стандарта используется сера троилита в метеорите Каньон Дьяб-

ло, для которого отношение $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 22,22$ ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0,045$), а величина $\delta^{34}\text{S}$ принимается равной нулю. Величина $\delta^{34}\text{S}$ показывает разность (в ‰) содержания изотопа ^{34}S в анализируемом образце по отношению к стандарту и вычисляется по формуле

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{образец}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{стандарт}}} - 1 \right] 1000, \text{‰}.$$

В воде и осадках океана биогеохимические процессы превращения соединений серы происходят в основном при низких температурах (от $\sim +30^\circ\text{C}$ до $\sim 0^\circ\text{C}$). Исключением являются процессы с участием гидротермальных растворов. Поэтому для изотопной геохимии серы в океане наиболее значение имеет фракционирование за счет кинетических факторов протекающих процессов.

Многочисленные исследования воды Мирового океана и иловых вод пелагических окисленных (и слабовосстановленных) осадков показывают, что изотопный состав серы сульфатов, отвечающий $\delta^{34}\text{S} = +20,0\text{‰}$, остается достаточно постоянным и может быть принят в настоящее время в качестве планетарной константы. Исключением являются приустьевые участки рек и вода опресненных морских водоемов с пониженной соленостью, где $\delta^{34}\text{S}$ сульфатов понижено за счет влияния сульфатов речного стока.

Наибольшее фракционирование изотопов серы в природных процессах наблюдается при бактериальном восстановлении сульфатов до сероводорода [434, 178]. Сера образующегося H_2S и его производных в воде и осадках значительно обогащается легким изотопом ^{32}S , с соответствующим утяжелением остающейся серы сульфата в условиях закрытой системы. Установлено, что другие процессы биогеохимического цикла серы (ассимиляторное восстановление сульфатов организмами с образованием сульфида и серосодержащих аминокислот, химическое и бактериальное окисление сульфидной серы) не сопровождаются значительным фракционированием изотопов [178].

Многочисленные экспериментальные лабораторные исследования по фракционированию изотопов в процессах бактериальной сульфатредукции показали, что изотопный эффект (т.е. разность между значениями $\delta^{34}\text{S}$ исходного сульфата и образующегося H_2S) может достигать $42-45\text{‰}$ [435, 436]. Величина изотопного эффекта при восстановлении сульфатов микроорганизмами зависит от условий среды и протекания процесса. На нее оказывает воздействие концентрация сульфата, видовой принадлежность организмов-десульфуризаторов, интенсивность процесса сульфатредукции, природа энергетического питания, температура [437].

Первые данные о фракционировании изотопов серы в условиях современных морских осадков были получены Г. Тодом с соавт. [438]. Последующие, с большей тщательностью выполненные работы по фракционированию изотопов серы в осадках Черного моря [262], впадин Калифорнийского континентального склона [200] и Кильского залива [184] имели большое значение для развития исследований в области геохимии изотопов серы в современных осадках. В настоящее время, судя по литературным данным, имеется около 500 определений изотопного состава восстановленной серы (пирит или $\Sigma\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$) в образцах современных осадков (по сульфатам меньше). Число станций, где проводилось определение изотопного состава серы, не превышает 100.

8.1. Бактериальный сероводород — источник восстановленных форм серы в осадках

Среди значительного количества образцов, в которых был определен изотопный состав серы, лишь в немногих он изучался для всех форм восстановленной серы. В подавляющем большинстве проб определяли лишь изотопный состав серы пирита (или суммы восстановленных форм серы). В качестве примера в табл. 8.1 приведены данные А.П. Виноградова с соавт. [262] для поверхностных проб осадков Черного моря и И. Каплана с соавт. [200] для осадков Калифорнийского бордерленда, которые являются результатами изучения изотопного состава отдельных форм восстановленной серы и серы сульфатов. Из таблицы видно, что изотопные составы серы отдельных восстановленных форм близки между собой и с естественным сдвигом отвечают изотопному составу бактериального свободного H_2S .

Изменение изотопного состава отдельных соединений серы в колонке осадков Каспийского моря (рис. 8.1) [226] также указывает на близость изотопии восстановленных форм серы. В отличие от данных табл. 8.1, где органическая сера представлена в основном серой гуминовых веществ, данные по $S_{орг}$ рис. 8.1 относятся только к сере битумов.

Таким образом, данные по изотопному составу полностью подтверждают, что источником всех форм восстановленной серы осадков является бактериальный H_2S , преобразующийся в ходе химических и микробиологических трансформаций.

Наблюдаемые в некоторых случаях значительные отклонения изотопного состава отдельных форм серы ($S_{орг}$ в табл. 8.1, $S_{сульфид}$ на рис. 8.1) имеют объяснения. Более тяжелый изотопный состав органической серы

Таблица 8.1

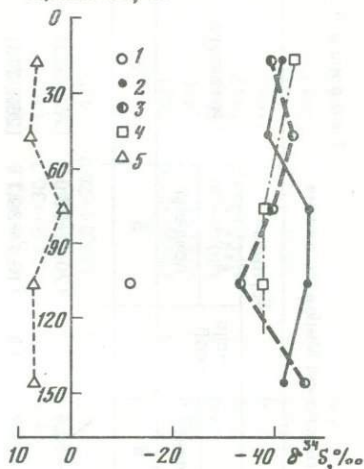
Изотопный состав ($\delta^{34}S$) различных форм серы из поверхностных проб восстановленных осадков [262, 200], ‰

Место отбора проб, но мер станций	Горизонт, см	Свободный H_2S	$S_{сульфид}$	S^0	$S_{пирит}$	$S_{орг}$	$S_{сульфат}$
Черное море							
кислородная зона,							
ст. 2 (110)	1—3	—	— 20,5	— 20,6	— 19,9	— 12,0	+ 17,5
3 (108)	1—3	—	— 21,1	— 24,4	— 20,0	+ 3,4	+ 14,7
сероводородная зона,							
ст. 4740	0—10	— 22,5	— 24,0	— 30,8	— 33,2	— 30,8	+ 23,5
4151	0—10	— 16,2	— 21,1	—	—	— 19,3	+ 25,7
4752	0—5	—	— 29,4	— 24,9	— 27,4	— 28,4	+ 21,0
4750	0—5	—	— 32,1	— 31,3	— 30,6	— 28,9	—
4753	0—10	—	— 27,4	— 25,9	— 33,7	— 30,1	+ 20,4
4745	0—10	—	— 31,2	— 35,3	— 33,7	— 33,5	—
4754	0—10	—	— 30,5	— 28,3	— 26,3	— 23,9	+ 21,9
Тихий океан							
впадина Санта-Барбара	0—10	— 26,5	— 27,2	— 25,2	— 26,6	— 23,1	+ 26,9
впадина Санта-Моника	0—10	—	— 13,8	— 14,0	— 10,7	—	+ 22,6
залив Ньюпорт	0—5	— 17,1	— 15,0	— 11,7	— 20,0	— 9,8	+ 17,0

Рис. 8.1. Изотопный состав соединений серы в современных осадках Каспийского моря [226]

1 — сера H_2S и S сульфид; 2 — S пирит; 3 — S^0 ; 4 — SO_{org} (битумная); 5 — S сульфат

Горизонты, см



в двух пробах табл. 8.1 может быть объяснен чрезвычайно низким ее содержанием и присутствием в мелководных осадках кислородной зоны Черного моря (ст. 3) и залива Ньюпорт вместе с диagenетической органической серы организмов (более изотопно тяжелой). Тяжелый изотопный состав сульфидной серы в колонке каспийских осадков на горизонте 100—110 см объясняется ее более поздним образованием (в малых количествах) за счет изотопно тяжелого бактериального H_2S .

8.2. Величина изотопного фракционирования серы

Результаты изучения изотопного состава восстановленной серы и сульфатов в осадках приведены в табл. 8.2. По этим данным $\delta^{34}S$ пирита (или суммы восстановленной серы) изменяется в современных осадках в очень широких пределах — от +21,5 до $-53,2^0/0_0$, т.е. различаются более чем на $70^0/0_0$. Также значительны пределы изменения $\delta^{34}S$ для сульфатов в иловых водах осадков, они могут иметь значения от +5 до $+61^0/0_0$. Относительно изотопно-легкая сера сульфатов со значениями $\delta^{34}S$ менее $+20^0/0_0$ характерна для иловых вод осадков бассейнов с пониженной соленостью: Азовское море, новозвксинские отложения Черного моря, позднеледниковые осадки Балтийского моря и т.п. Осадки водоемов с пониженной соленостью наддонной воды характеризуются пониженным содержанием сульфатов в иловых водах. Таким осадкам из-за ограниченного запаса сульфатов присущи низкое фракционирование изотопов серы при бактериальном восстановлении и как следствие сравнительно тяжелый изотопный состав образующегося H_2S , что и наследуется восстановленными формами серы осадков. В табл. 8.2 примерами такого рода являются осадки открытой части Азовского моря и новозвксинские отложения Черного моря. В более общем виде зависимость изотопного фракционирования серы от содержания сульфата показана А.А. Мигдисовым с соавт. [6] на примере осадков Азовского, Черного, Балтийского морей и их водосборов (рис. 8.2).

Для осадков бассейнов с нормальной соленостью океанской воды и практически постоянным содержанием сульфат-иона в наддонной (и в неизмененной иловой) воде ($2,700 \text{ г/кг } SO_4^{2-}$) эта зависимость на рисунке несколько идеализирована, так как имеющиеся в настоящее время данные показывают значительный разброс значений $\delta^{34}S$ пирита для этих условий, что можно видеть из табл. 8.2. Основная масса данных этой таблицы относится к бассейнам с типичным для осадков изотопным составом сульфат-иона ($\delta^{34}S = +20^0/0_0$). По отношению к этому значению даже средние по колонкам данные показывают, что эффект изотопного фракционирования (Δ) в осадках изменяется в широких пределах — от 30 до $70^0/0_0$ (рис. 8.3).

Изотопный состав восстановленной и сульфатной серы в осадках различных районов Мирового океана

Место отбора проб	Номер станции	Глубина, м	Спирит (или $\Sigma \text{SH}_2\text{S}$)			Сульфат		Литература
			число проб	$\delta^{34}\text{S}, \text{‰}$		число проб	$\delta^{34}\text{S}, \text{‰}$	
				пределы	среднее			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Черное море								
поверхность сероводородной зоны			8	-26,3÷-33,7	-30,4	7	+20,4÷+26,0	[262, 373]
позднеголоценовые (современные и древнечерноморские) сероводородные зоны			18	-7,0÷-33,7	-24,7	13	+16,4÷+39,1	[262, 373]
новозвксинские глубоководные отложения			5	+15,2÷-3,4	+8,4	5	+5,0÷+26,5	[262, 373]
Азовское море								
новоазовские отложения			2	-20,3÷-23,6	-22,0	2	+13,3÷+20,1	[373]
вблизи Керченского пролива			2	-3,1÷-4,2	-3,6	2	+13,7÷+15,6	[373]
древнеазовские отложения, там же			9	+13,7÷+0,5	+8,2	9	+11,9÷+16,6	[373]
новоазовские отложения								
остальной акватории моря								
Балтийское море								
Кильская бухта	2091	19	12	-25,3÷-39,8	-36,3	12	+20,9÷+32,1	[184]
	2092	26	12	-22,5÷-32,1	-26,5	12	+20,0÷+60,7	[184]
	2094	24	16	-29,4÷-33,1	-29,2	16	+22,8÷+44,9	[184]
	2096	22	11	-25,6÷-31,3	-28,4	11	+21,9÷+34,8	[184]
	2009*	30,5	20	+5,2÷-34,6	-19,6			[184]
	2010*	26	18	-7,4÷-23,3	-18,1			[184]
			26		-16,2			[439]
			20		-17,2			[439]
			12		-18,2			[439]
Южно-Китайское море								
шельф	107	125	5	-4,6÷-11,1	-8,3	4	+22,8÷+26,5	[81]
	108	80	4	+21,5÷-39,1	?	5	+20,0÷+23,2	[81]
	109	76	5	-12,6÷-38,3	-23,5	4	+20,6÷+22,5	[81]
	110	55	5	-25,1÷-30,5	-27,7	6	+20,0÷+24,7	[81]
склон и ложе	114	975	4	-20,3÷-42,8	-30,5	8	+19,4÷+22,9	[81]
	115	2475	9	-13,7÷-46,8	-32,7			[81]
	116	3800	7	-38,0÷-50,1	-44,5			[81]
Тасманово море, склон и ложе								
	22	3750	2	-47,0÷-47,7	-47,3	3	+19,8÷+20,0	[81]
	23	1380	4	-23,0÷-43,9	-36,5	5	+19,0÷+20,1	[81]
	24	755	4	-30,0÷-36,0	-33,6	7	+19,3÷+20,9	[81]
Калифорнийский залив, склон и ложе								
	663	1760	3	-26,5÷-37,0	-31,4	2	+19,4÷+23,8	[440]
	664	1170	2	-34,0÷-35,0	-34,5	2	+24,9÷+30,7	[440]
	665	3260	3	-5,5÷-23,8	-13,4	3	+25,7÷+43,2	[440]
	667	2860	3	-24,0÷-28,0	-25,4	5	+19,6÷+28,0	[440]
Открытый океан								
Тихий океан								
Японский шельф	6159	264	1		-28,1	2	+20,8÷+21,0	[441]
Мексиканский шельф	668	140	2	-22,0÷-27,0	-24,5	3	+28,0÷+33,0	[440]
Перуанский шельф	61	215	6	-24,3÷-34,7	-27,8	5	+20,0÷+21,9	[81]
	1038	116	2	-28,0÷-28,1	-28,0	2	+24,8÷+24,9	[442]
	1034		2	-26,9÷-28,7	-27,9			[442]
	1035-1	260	13	-20,4÷-35,7	-28,6	4	+22,3÷+33,6	[442]
	1036	112	1		-27,6			[442]
	1037	316	2	-11,8÷-28,1	-18,6			[442]

Таблица 8.2 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Калифорнийский шельф, залив Ньюпорт			3	-20,0÷-27,7	-24,9	3	+11,6÷+17,0	[220]
Осадки континентального склона и подножия океана								
Тихий океан, Японский склон	6158	490	1		-19,4	5	+22,0÷+33,0	[441]
	6160	1300	6	-14,4÷-27,2	-21,4	3	+20,6÷+27,0	[441]
	6162	4110	3	-17,6÷-25,7	-22,3			[441]
Мексиканский склон	669	1000	3	-31,0÷-39,0	-34,7	4	+20,2÷+23,2	[440]
	672	2900	2	-36,1÷-37,0	-36,5	3	+20,2÷+23,2	[440]
Перуанский склон	62	600	9	-25,8 -37,5	-32,1	6	+18,8÷+20,0	[81]
	65	2225	2	-23,7÷-31,0	-27,4	2	+17,0÷+22,3	[81]
	1038	3120	3	-8,9÷-44,5	-32,6			[442]
	1039	1072	3	-24,7÷-34,6	-30,6			[442]
Калифорнийский склон	7131	475	4	-18,6÷-26,6	-20,6	4	+15,2÷+26,9	[200]
	6247	737	3	-10,7÷-15,1	-12,2	3	+9,7÷+22,6	[200]
	6248	982	3	-7,7÷-34,0	-23,9	3	+19,0÷+25,0	[200]
	7184		3	+3,1÷-34,6	-20,1	3	+19,4÷+19,5	[200]
Индийский океан								
Аравийское море	1958	3260	7	-28,5÷-47,9	-36,7	1		[443]
	1963	1815	3	-46,5÷-47,0	-46,8	4	+21,5÷+30,3	[443]
	1969	1215	6	-25,1÷-46,1	-38,9	6	+19,5÷+26,2	[443]
	1961	1040	6	-9,0÷-26,3	-17,5	5	+27,3÷+47,2	[443]
	1960	520	2		-11,0			[439]
	1964	2715	2		-43,6			[439]
у побережья Кении	1916	3840	4	-44,7÷-48,8	-46,0	2	+19,8÷+21,8	[443]
Атлантический океан, впадина Кариако			5	-29,4÷-32,1	-30,6			[57]
Осадки глубоководных желобов								
Японский желоб	6163	7430	2	-16,4÷-18,5	-17,5	3	+21,0÷+30,3	[439]
Перуанский желоб	60-1	6200	7	-4,3÷-26,6	-21,8	9	+18,8÷21,2	[81]
	60-II	6250	6	-18,0÷-40,2	-24,9	9	+25,6÷+44,2	[81]
Осадки ложа океана								
Тихий океан								
Калифорнийская часть	7870	4280	3		-36,4			[439]
Пригавайская часть	681	4730	2	-31,0÷-36,5	-33,7	6	+14,0÷+20,8	[440]
Впадина Хесса		400			-45,1			
Район Галапагосских островов	1041	3200	3	-27,3÷-49,6	-42,2			[382]
	1043	2800	4	-22,2÷-50,6	-42,6			[382]
	1046	2770	7	-44,7÷-53,2	-49,3			[382]
	1047	2410	2	-48,7÷-48,9	-48,8			[382]
	1050		3	-44,0÷-46,4	-45,3			[382]
Перуанская котловина	57	4600	6	-36,3÷-47,1	-44,4	6	+19,2÷+20,4	[81]
	58	4650	10	-32,0÷-45,4	-38,7	2	+19,8÷+20,0	[81]
	59	4800	9	-20,3÷-44,1	-36,0	5	+19,3÷+20,9	[81]
Индийский океан, Сомалийская котловина	1911	5072	9	-27,2÷-46,5	-42,5	2	+19,5÷+22,8	[443]
	1915	5060	4	-44,2÷-49,7	-46,4	2	+18,2÷+21,3	[443]
	1923	5100	8	-42,9÷-49,4	-45,5	4	+19,4÷+23,0	[443]

* Изотопный состав общей серы осадка.

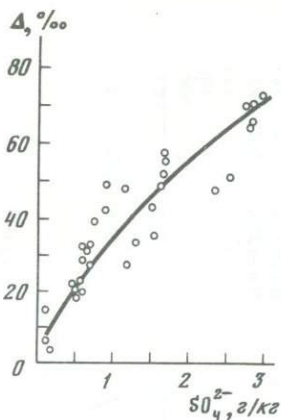


Рис. 8.2. Зависимость величины фракционирования изотопов серы от содержания сульфатов в наддонной воде [6]

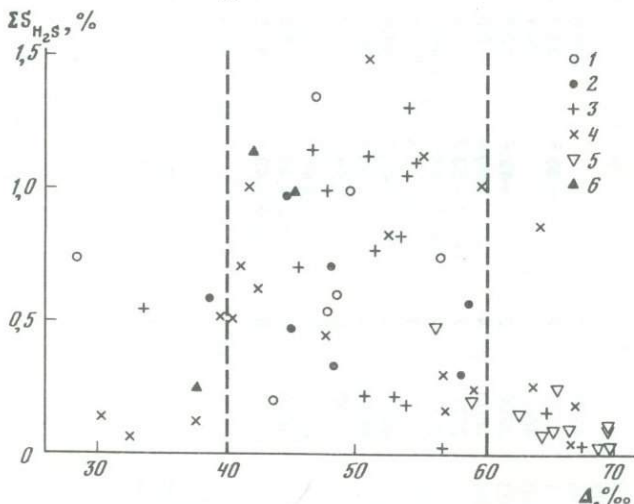


Рис. 8.3. Соотношение между содержанием восстановленной серы и величиной изотопного фракционирования в осадках по средним данным для отдельных колонок. Место отбора проб: 1 — шельф морей; 2 — шельф открытого океана; 3 — склон и ложе морей; 4 — склон и подножие океана; 5 — ложе океана; 6 — глубоководные желоба

Из рисунка видно, что основная масса данных характеризуется изотопным эффектом от 40 до 60‰. В этих пределах изменяется изотопный состав восстановленной серы осадков, шельфов, континентальных склонов морей и океанов и глубоководных желобов. Изотопным эффектом фракционирования серы более 60‰ обладает большая часть проб осадков ложа океана. Характерно, что для большинства колонок отсутствует какая-либо взаимосвязь содержаний восстановленной серы и ее изотопного состава. Значения $\Delta = 40 \div 60$ ‰ отмечаются при содержаниях от начальных десятых процента до > 1% восстановленной серы. Достаточно хорошо выраженная связь между содержанием восстановленной серы и ее изотопным составом наблюдается только для осадков ложа океана. Как видно из рис. 8.3, уменьшение содержания восстановленной серы в этих осадках сопровождается увеличением изотопного фракционирования.

Можно полагать, что для осадков ложа океана с низким содержанием органического вещества, с низкими скоростями осадконакопления, где сульфатредуцирующий процесс ослаблен и осадки далеки от насыщения сероводородом, увеличение фракционирования серы с уменьшением содержания ее восстановленных форм является следствием уменьшения интенсивности процесса сульфатредукции.

Действительно, сопоставление данных по интенсивности бактериальной сульфатредукции, определенной в осадках методом радиоактивной метки [89], с результатами по изотопному составу сульфатов и восстановленной серы в верхних горизонтах колонок восстановленных осадков показывает, что с уменьшением интенсивности процесса эффект изотопного разделения увеличивается (рис. 8.4). Поскольку для построения графика исполь-

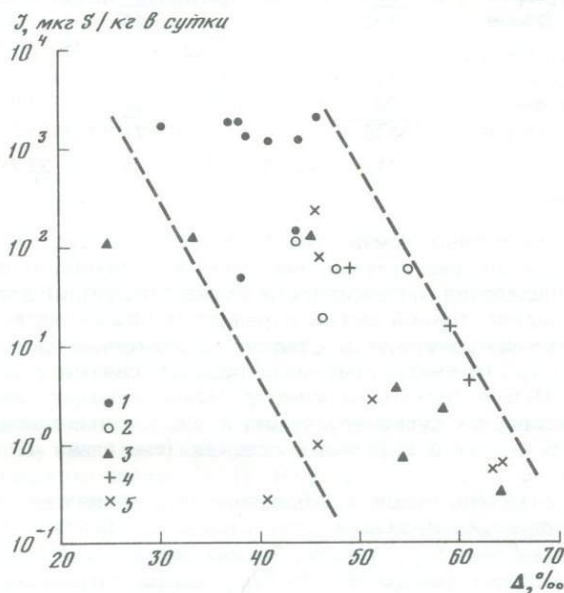


Рис. 8.4. Изменение величины изотопного фракционирования серы от интенсивности бактериальной сульфатредукции

1 — Балтийское море [75]; 2 — Калифорнийский залив [89; 440]; 3 — Южно-Китайское море [81]; 4 — Тихий океан, Мексиканский район [89, 440]; 5 — Тихий океан, Перуанский район [81]

зованы данные по верхним горизонтам восстановленных осадков, где изотопный состав серы сульфатов остается неизменным ($\delta^{34}\text{S} = +20 \text{‰}$), величина изотопного фракционирования ($\Delta, \text{‰}$) вычислялась исходя из этого значения вычитанием $\delta^{34}\text{S}$ пиритной серы или общей восстановленной серы.

Как видно из рис. 8.4, увеличение интенсивности образования сероводорода на порядок приводит к уменьшению изотопного эффекта на $\sim 5 \text{‰}$, что характерно для других природных наблюдений [178]. В то же время на графике виден очень большой разброс данных. Каждому из уровней интенсивности отвечает отклонение значений $\Delta = 20 \div 30 \text{‰}$. Поэтому, например, эффекту изотопного фракционирования серы $40\text{--}50 \text{‰}$ могут отвечать интенсивности восстановления сульфатов в осадках от 1 до 1000 $\text{мкг S / (кг \cdot сут)}$.

Средний изотопный состав восстановленной серы в осадках Мирового океана по геоморфологическим зонам

Основные геоморфологические зоны океана	Отдельные определения		В среднем для колонок		Среднее $\delta^{34}\text{S}$, ‰
	число определений	пределы $\delta^{34}\text{S}$, ‰	число колонок	пределы $\delta^{34}\text{S}$, ‰	
Шельф морей открытого океана	70	-4,6 ÷ -39,8	11	-8,3 ÷ -36,3	-23,8
	32	-11,8 ÷ -35,7	9	-18,6 ÷ -28,6	-26,2
	102		20		-24,9
Континентальный склон и ложе морей и подножие океана	41	-5,5 ÷ -50,1	10	-13,4 ÷ -47,3	-34,0
	92	+3,1 ÷ -48,8	21	-11,0 ÷ -46,8	-31,9
	133		31		-32,5
Ложе	71	-20,3 ÷ -53,2	14	-33,7 ÷ -49,3	-42,6

Одной из возможных причин такого большого разброса данных может быть непригодность результатов, полученных с помощью существующей методики определения интенсивности сульфатредукции для такой цели. С помощью радиоактивной метки определяют общую интенсивность бактериальной сульфатредукции в осадках, а изотопное фракционирование серы, поскольку это внутриклеточный процесс, связано с интенсивностью образования H_2S в расчете на клетку. Наши попытки скорректировать общую интенсивность сульфатредукции с учетом имеющихся данных по численности бактерий в изученных осадках (см. главу 1) тем не менее успеха не имели.

Как было отмечено выше, в лабораторных условиях не удается достигнуть степени фракционирования серы в процессах бактериальной сульфатредукции более $42-46$ ‰. Таким образом, разделение изотопов в природных процессах, достигающее $60-70$ ‰, можно объяснить лишь крайне медленным образованием H_2S из сульфатов. Такие низкие интенсивности сульфатредукции трудно реализовать в лабораторном эксперименте.

Имеющиеся литературные данные по изотопному составу серы пирита, приведенные в табл. 8.2, позволяют провести осреднение и получить средний изотопный состав восстановленной серы в осадках основных геоморфологических зон океана (табл. 8.3). Данные этой таблицы, как и рис. 8.2, показывают очень большие колебания значений $\delta^{34}\text{S}$ для восстановленной серы осадков океана в пределах шельфов и континентальных склонов, достигающих даже для средних по колонкам значений ~ 30 ‰. Несколько ниже колебания в осадках ложа океана, но и здесь $\delta^{34}\text{S}$ изменяется в пределах 16 ‰.

Тем не менее средние значения $\delta^{34}\text{S}$ восстановленной серы в осадках разных геоморфологических зон океана изменяются с определенной, хорошо выраженной закономерностью. Наиболее изотопно-легкая сера восстановленных форм наблюдается в осадках ложа океана, где среднее значение $\delta^{34}\text{S}$ составляет $-42,6$ ‰. Для шельфовых осадков по средним данным не существует значительной разницы $\delta^{34}\text{S}$ для морей и открытого океана. В среднем для осадков шельфа величина $\delta^{34}\text{S}$ восстановленной серы $-24,9$ ‰. Осадки континентальных склонов, ложа морей и

Рис. 8.5. Зависимость изотопного состава от содержания сульфатной серы иловых вод восстановленных осадков

Иловые воды: 1 — Тихого и Индийского океанов [81, 247, 441, 443]; 2 — Кильского залива [184]

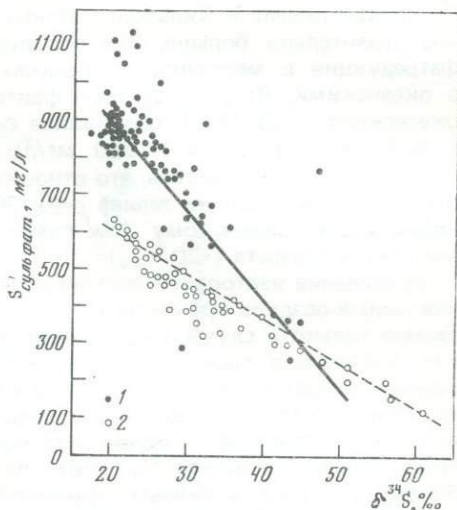
подножия склонов в океанах по средней величине $\delta^{34}\text{S}$ восстановленной серы занимают промежуточное положение ($-32,5\text{‰}$). Такой характер изменения степени фракционирования изотопов серы в осадках океана в общем согласуется с изменением интенсивности процессов бактериальной сульфатредукции.

Хотя выше был отмечен широкий диапазон изменения изотопного состава серы сульфатов в современных осадках, внимательное рассмотрение имеющихся данных (табл. 8.2) показывает, что он значительно более устойчив и консервативен, нежели изотопный состав образующегося сероводорода.

В осадках внутренних и окраинных морей с высокой скоростью осадконакопления, с интенсивным процессом сульфатредукции, где в толще заметно падает содержание сульфатов в иловой воде по вертикали (см. главу 3), постоянно наблюдается утяжеление изотопного состава серы сульфатов. Наиболее ярко этот эффект показан М. Хартманом и Г. Нильсеном в осадках Кильского залива [184]. На ст. 2092 (см. рис. 3.1 и 3.6) в верхних 30 см осадков происходит уменьшение содержания $\text{S}_{\text{сульфат}}$ в иловой воде с 620 до 120 мг/л, а изотопный состав ее утяжеляется от $+20,0$ до $+60,7\text{‰}$. Это последнее значение $\delta^{34}\text{S}$ серы сульфатов до сего дня является максимальным для иловой воды морских осадков. Утяжеление серы сульфатов, выраженное в разной степени, наблюдается и в иловых водах осадков других морей: максимально до 39‰ в голоценовых осадках Черного моря, до $+43\text{‰}$ в Калифорнийском заливе, до $+26,5\text{‰}$ в Южно-Китайском море. Слабый восстановительный процесс в осадках Тасманова моря не находит отражения в изотопном составе сульфатной серы — значения $\delta^{34}\text{S}$ остаются на уровне $+20\text{‰}$.

В донных отложениях открытого океана в пределах шельфа, континентального склона и глубоководных желобов в ряде случаев также наблюдается обогащение сульфатов иловых вод изотопом ^{34}S (см. табл. 8.2). Максимально высокие значения $\delta^{34}\text{S}$ серы сульфатов в иловых водах океанских осадков достигают величины $+47\text{‰}$ и связаны с достаточно сильно метаморфизованными водами, где содержание серы сульфатов значительно понижено по сравнению с исходной океанской водой.

Общим для иловых вод является утяжеление изотопного состава серы сульфатов по мере исчерпания запаса сульфат-иона в условиях строго анаэробного диагенеза, т.е. в практически закрытой по сульфатам системе, что достаточно хорошо видно по данным рис. 8.5: с уменьшением содержания $\text{S}_{\text{сульфат}}$ увеличивается содержание изотопа ^{34}S в составе сульфатов иловых вод. Скорость изотопного утяжеления серы суль-



фатов для океана и Кильского залива различна — в иловых водах залива она значительно больше. Это связано с большей интенсивностью сульфатредукции в мелководных осадках Балтийского моря по сравнению с океанскими. Вторым важным фактором является пониженное против океанского (900 мг/л) содержание серы сульфатов в исходной иловой воде Кильского залива (~ 600 мг/л) за счет меньшей солености его вод. При этом следует заметить, что отношение SO_4^{2-}/Cl^- в поверхностных иловых водах Кильского залива (0,136—0,146) практически соответствует нормальному океанскому (см. главу 3), так же как изотопный состав исходного сульфата (+20 ‰) [184].

Утяжеление изотопного состава сульфатов иловых вод в толще восстановленных осадков приконтинентальной области осадконакопления, наблюдаемое только в случае уменьшения концентрации серы сульфатов (что, как показано в главе 3, не всегда имеет место), увеличивает эффект фракционирования изотопов серы между $S_{\text{пирит}}$ и $S_{\text{сульфат}}$ на отдельных горизонтах колонок. Увеличение будет определяться величиной утяжеления серы сульфатов в толще отложений, которое, как показано выше, может достигать 30—40 ‰, что, по-видимому, не является пределом. Вследствие этого в нижних горизонтах сильновосстановленных осадков разница между $\delta^{34}S$ сульфатной и пиритной серы может составить 70—80 ‰, а, возможно, и больше.

8.3. Закономерности изменения изотопного состава соединений серы по вертикали осадков

Окисленные осадки пелагических областей океана характеризуются, как показано выше (см. главу 3), сравнительно равномерным распределением серы сульфатов в иловых водах, а твердая фаза не содержит восстановленных форм серы. Данные по изотопному составу серы сульфатов в иловых водах по вертикали окисленных пелагических осадков показывают, что он идентичен изотопному составу современной воды океана ($\delta^{34}S = +20$ ‰). Так, по результатам Г. Кортеци [444], для сульфатов красных глубоководных глин $\delta^{34}S$ изменяется от 19,6 до 20,7 и в среднем составляет 20,3 ‰. По данным А.Ю. Леин с сотр. [81], в иловых водах трех колонок окисленных пелагических осадков Южной котловины Тихого океана $\delta^{34}S$ сульфатов изменяется от 19,7 до 20,4 и в среднем составляет 20,1 ‰, а в металлоносных осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия — от 18,5 до 20,1 (среднее $\delta^{34}S = 19,1$ ‰).

Из табл. 8.2 видно, что на многих изученных станциях определения изотопного состава восстановленной серы выполнялись на 2—4 горизонтах, что недостаточно при длине колонок 2—5 м. Поэтому для иллюстрации закономерностей изменения изотопного состава нами были выбраны только станции из разных геоморфологических зон дна океана, в которых исследования проведены с большей полнотой.

Осадки ложа океана. Восстановительный сульфатредуцирующий процесс в краевой части ложа океана характеризуется слабой интенсивностью. По мере приближения к континентам с увеличением скорости осадконакопления и ростом содержания $ОВ$ в осадках он усиливается, что сопровождается увеличением содержания ΣS_{H_2S} в твердой фазе осадков. Содержание сульфатов в иловых водах ложа обычно остается неизменным. Примером такого рода могут быть осадки из Перуанской котловины Тихого океана (ст. 57 и 59). На рис. 8.6 распределение по вертикали колонок концентраций серы сульфатов в иловых водах и ΣS_{H_2S} в твердой фазе осадков сопоставлено с изотопным составом этих форм серы.

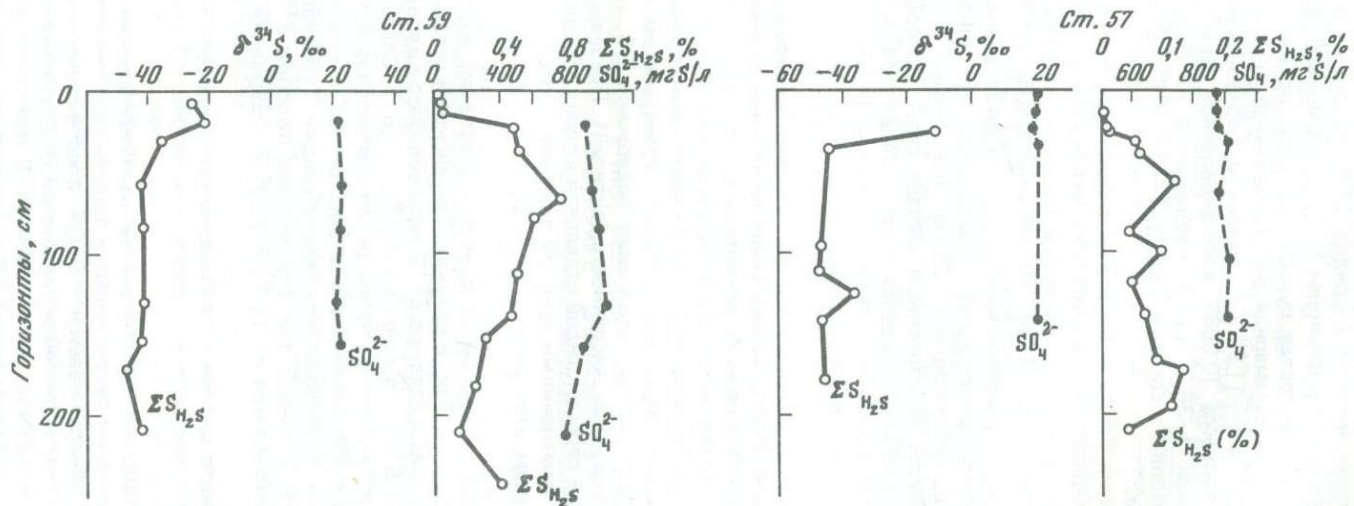


Рис. 8.6. Содержание и изотопный состав восстановленной серы и серы сульфатов иловых вод в осадках краевой части ложа океана

Осадки ст. 57, наиболее удаленной от континента, характеризуются наличием окисленного слоя, низким (порядка 0,1%) накоплением восстановленной серы и постоянным содержанием $S_{\text{сульфат}}$ в иловой воде. Как видно из рис. 8.6, изотопный состав сульфатной серы по вертикали не изменяется, в то время как суммарная восстановленная сера имеет два максимума. Верхний ($\delta^{34}\text{S} = -11,9^0/00$) связан с горизонтами начала сульфатредукционного процесса (0,006% восстановленной серы). Другой максимум менее выражен ($-36,3^0/00$) и наблюдается на фоне сравнительно постоянного изотопного состава $\Sigma S_{\text{H}_2\text{S}}$ ($-44 \div -47^0/00$) в остальных горизонтах колонки.

Станция 59 расположена ближе к берегу на океанской стороне Перуанского желоба и характеризуется сравнительно интенсивным восстановительным процессом под верхним окисленным слоем и значительным, накоплением $\Sigma S_{\text{H}_2\text{S}}$ в осадках (до 0,8%). Из рисунка видно, что содержание и изотопный состав серы сульфатов иловых вод остаются неизменными, близкими к нормальному океанскому. Содержание восстановленной серы ниже горизонта его стабилизации (~ 25 см) значительно колеблется, что, однако, не сказывается на изотопном составе серы, который здесь изменяется в довольно широких пределах — от -34 до $-44^0/00$. Снова отмечается более тяжелый состав восстановленной серы верхних горизонтов осадков в зоне формирования восстановленной серы и роста ее содержания.

Таким образом, в осадках ложа, в которых сульфатредуцирующий процесс выражен сравнительно слабо, по вертикали ниже зоны формирования суммы форм восстановленной серы ее изотопный состав, оставаясь всегда сильно обогащенным ^{32}S , может изменяться в пределах не менее $10^0/00$ $\delta^{34}\text{S}$. Такие колебания $\delta^{34}\text{S}$ восстановленной серы по вертикали должны, видимо, объясняться имевшими место во времени изменениями условий осадконакопления (скорость осадконакопления, содержание ОВ, интенсивность процессов сульфатредукции, численность бактерий). Пределы изменений $\delta^{34}\text{S}$ восстановленной серы в каждой отдельной колонке осадков ложа океана сопоставимы с изменениями средних значений изотопного состава по отдельным колонкам этой зоны (от -34 до $-49^0/00$ $\delta^{34}\text{S}$, см. табл. 8.3).

Изотопный состав серы сульфатов не меняется и отвечает изотопному составу сульфатов вод океана. Так, в осадках Перуанской котловины для трех колонок восстановленных осадков $\delta^{34}\text{S}$ серы сульфатов иловой воды изменяется от $19,2$ до $20,9^0/00$ (в среднем $20,1^0/00$) [81]. Следует добавить, что аналогичная картина может наблюдаться и в осадках некоторых морских акваторий, где слабо развит сульфатвосстановительный процесс. Примером могут служить слабовосстановленные осадки Тасманова моря вблизи побережья Новой Зеландии, где для четырех колонок $\delta^{34}\text{S}$ серы сульфатов иловых вод изменяется от $19,1$ до $20,0^0/00$; составляя в среднем $19,8^0/00$ [81].

Осадки континентального склона и глубоководных желобов. Результаты изучения осадков этих зон океана представлены на рис. 8.7 станциями 6160 и 60.

Ст. 6160 (глубина 1300 м) выполнена на континентальном склоне Японии. Глинистые с примесью алеврита осадки лишены окисленного слоя; на горизонтах 0–2 см обнаруживается $\sim 0,06\%$ восстановленных форм серы. На горизонте 12–18 см появляется свободный H_2S содержание которого вниз по вертикали возрастает до ~ 150 мг/л. С появлением свободного H_2S на горизонте 12–18 см величина $\Sigma S_{\text{H}_2\text{S}}$ в осадках стабилизирует-

ся. Горизонты 12–50 см иловых вод характеризуются диагенетическим максимумом сульфатов, ниже по колонке их содержание уменьшается [143]. Данные по изотопному составу [441] показывают, что в верхнем слое осадков до горизонта 50 см, в котором происходит формирование ΣS_{H_2S} и стабилизация ее содержания, $\delta^{34}S$ серы сульфатов не меняется, оставаясь на уровне $-20,6 \div +20,2$ ‰, ниже к горизонту ~ 200 см $\delta^{34}S$ увеличивается до $+27$ ‰. Можно полагать (хотя отсутствуют данные), что ниже с уменьшением $S_{\text{сульфат}}$ в иловой воде ее $\delta^{34}S$ еще более значительно обогащается тяжелым изотопом. Изотопный состав $S_{\text{пирит}}$ на горизонте 50–60 см имеет $\delta^{34}S = -21,3$ ‰, ниже он облегчается до $-23 \div -27$ ‰, на горизонте 515–525 см составляет $-19,4$ ‰ и затем утяжеляется до $-14,4$ ‰ в нижнем из исследованных горизонтов (630–646 см).

Колонка осадков ст. 60 (глубина 6200 м) получена из перуанского желоба [81, 194]. Осадки на поверхности окислены, мощность окисленного слоя 3,5–4 см. Под окисленным слоем происходит интенсивный восстановительный процесс, растет до горизонта 30 см содержание ΣS_{H_2S} , ниже оно может считаться стабильным. С горизонта 30 см появляется свободный H_2S , но содержание его по всей колонке не превышает 0,1 мг/л.

Содержание $S_{\text{сульфат}}$ в иловой воде в пределах верхних 2 м осадков можно считать постоянным, хотя и несколько пониженным (784–891 мг/л) против нормального океанского. Ниже 2 м содержание $S_{\text{сульфат}}$ уменьшается до 590 мг/л.

Как и в осадках ст. 6160, изотопный состав $S_{\text{сульфат}}$ иловых вод в верхнем слое аэробно-анаэробного диагенеза (30 см), где происходит рост и стабилизация ΣS_{H_2S} , остается неизменным, отвечающим сульфатам наддонной воды океана ($\delta^{34}S$ колеблется от $+18,8$ до $+21,2$ ‰). Ниже горизонта стабилизации ΣS_{H_2S} с появлением свободного H_2S $\delta^{34}S$ сульфатов постепенно растет к низу колонки (максимально до $44,2$ ‰). Необычен пилообразный ход изменений $\delta^{34}S$ сульфатов в этой зоне колонки. В нижней части колонки разность между максимумами и минимумами $\delta^{34}S$ сульфатов достигает 10 – 12 ‰.

В распределении по колонке $\delta^{34}S$ восстановленной серы прежде всего привлекают внимание резко выраженные максимум в верхней части осадков и минимум в нижней части колонки. Верхний максимум значений $\delta^{34}S$ (до $-4,3$ ‰) обнаруживается, как и в осадках ложа, рассмотренных выше, в зоне роста ΣS_{H_2S} при сравнительно низких концентрациях восстановленной серы (до 0,1%). Возможные причины его возникновения мы рассмотрим ниже. Происхождение нижнего минимума значений $\delta^{34}S$ восстановленной серы ($-40,2$ ‰) на горизонте 210–220 см невозможно объяснить иначе как отражением ранее протекавших процессов. На этом горизонте, кстати, наблюдается и не так сильно выраженный минимум содержания ΣS_{H_2S} , а также $S_{\text{пирит}}$.

Исключая эти два резких отклонения, изотопный состав восстановленной серы по колонке изменяется очень мало (от -23 в верхнем восстановленном горизонте до -18 ‰ в нижнем (230 см)). Можно отметить слабо выраженную тенденцию к утяжелению изотопного состава по вертикали на фоне стабильного содержания восстановленной серы в осадках.

Результаты изучения изотопного состава серы в осадках ст. 60 убедительно показывают необходимость тщательного и достаточно частого опробования для получения достоверного (не случайного) характера изменения $\delta^{34}S$ как восстановленной серы, так и сульфатов.

В сильновосстановленных осадках континентального склона и его подножия (включая глубоководные желоба) изотопный состав серы сульфатов в слое аэробно-анаэробного диагенеза, где происходит формирование и стабилизация содержания восстановленной серы, остается неизменным, соответствующим океанским сульфатам. Этого нельзя сказать про изотопный состав образующегося в этом слое сероводорода, который фиксируется в осадках этого слоя главным образом в виде пирита. Непосредственно под окисленным слоем в зоне развития бактериального сульфатредуцирующего процесса изотопный состав H_2S может значительно изменяться.

Не исключено, хотя в настоящее время невозможно доказать, что наблюдаемое временное утяжеление $\delta^{34}S$ пирита является отражением изменяющейся по вертикали кинетики процесса сульфатредукции. Это, в свою очередь, зависит от режима поступления кислорода в зону аэробно-анаэробного диагенеза из окисленного слоя (и наддонной воды). В применении к осадкам ст. 60 данный факт можно попытаться объяснить следующим образом.

Непосредственно под окисленным слоем (поверхностные 3–4 см) в осадки поступает достаточно много кислорода, чтобы подавить интенсивное развитие сульфатредукции (до ~ 10 см). Следствием сравнительно медленного сульфатредуцирующего процесса является хорошее фракционирование серы и образование H_2S с $\delta^{34}S = 23 \div -26^0/00$. В осадки ниже этого горизонта (в слой 10–20 см) поступление кислорода уменьшается, интенсивность сульфатредукции в расчете на бактериальную клетку резко возрастает, что приводит к ухудшению фракционирования и образованию H_2S с $\delta^{34}S > -11 \div -4^0/00$. Ниже 20 см фракционирование серы вновь усиливается скорее всего за счет увеличения бактериальной популяции (усиливается общая интенсивность сульфатредукции). К горизонту 30 см осадки насыщаются сероводородом, величина содержания ΣS_{H_2S} достигает стабильного значения, условия в осадках изменяются на строго анаэробные (появление свободного H_2S), а интенсивность сульфатредукции резко падает.

В осадках на горизонтах ниже 30 см содержание восстановленной серы практически не увеличивается, и она наследует изотопный состав, сложившийся в зоне аэробно-анаэробного процесса.

Можно полагать, что изменения кинетики процесса сульфатредукции в подповерхностном слое аэробно-анаэробного диагенеза являются причиной резких изменений изотопного состава восстановленной серы не только в осадках приконтинентальной области, но и в осадках ложа океана (см. рис. 8.6).

Осадки шельфа. Рассмотрение закономерностей формирования изотопного состава серы в шельфовых осадках целесообразно начать с данных по Кильскому заливу [184]. Для этих осадков с интенсивным процессом бактериального восстановления сульфатов характерно присутствие сероводорода практически с поверхностного слоя (0–1,5 см). Данные по содержанию форм серы в этих осадках приведены на рис. 3.1, изменения изотопного состава свободного H_2S , ΣS_{H_2S} и $S_{\text{сульфат}}$ можно видеть на рис. 3.6. Содержание $S_{\text{пирит}}$ и ΣS_{H_2S} стабилизируется ниже горизонта 3 см. Обогащение сульфатов изотопом ^{34}S начинается с поверхностного слоя и к горизонту 30 см их изотопный состав утяжеляется, $\delta^{34}S = +60,7^0/00$ (с $20^0/00$ на поверхности, см. рис. 3.6 ст. 2092). Изотопный состав свободного H_2S на горизонте 3–5 см характеризуется $\delta^{34}S = -24,6^0/00$, на 30 см он также утяжеляется до $+2,0^0/00$. В верхних слоях осадков (3–7 см) изотопный состав свободного H_2S и ΣS_{H_2S} практически одинаков. Ниже,

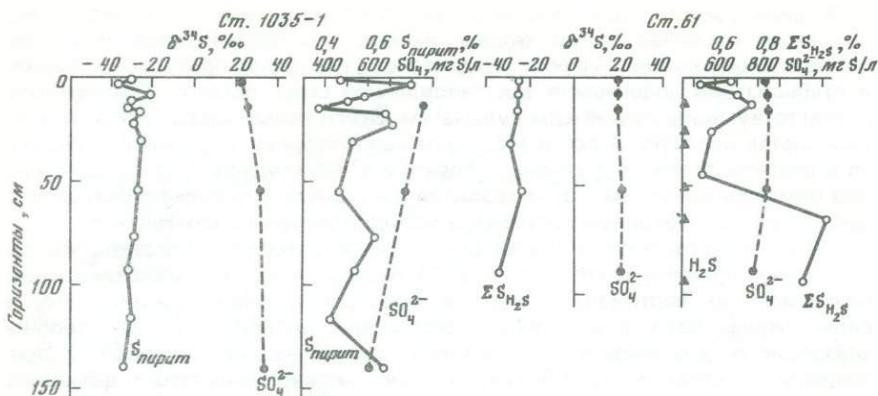


Рис. 8.8. Содержание и изотопный состав восстановленной серы и серы сульфатов иловых вод в осадках шельфа

несмотря на значительное обогащение H_2S тяжелым изотопом, изотопный состав восстановленной серы остается практически постоянным. Изменения изотопного состава форм серы в осадках ст. 2094 имеют такой же характер, но утяжеление изотопов серы сульфатов и сероводорода по вертикали выражено слабее.

Как видно из рис. 3.6, эффект фракционирования серы между SO_4^{2-} и H_2S по вертикали остается практически постоянным. Для осадков ст. 2092 он изменяется в пределах $54-60\text{‰}$, для ст. 2094 — от $47,2$ до $+53,7\text{‰}$. К сожалению, других данных об изменении изотопного состава H_2S по вертикали осадков, кроме приведенных в работе М. Хартмана и Г. Нильсена [184], на сегодняшний день нет. Поэтому и нельзя категорически утверждать, что синхронное изменение изотопного состава серы сульфата и сероводорода является универсальной закономерностью. Однако если эта закономерность в будущем будет подтверждена на осадках других водоемов, то это дает возможность для реконструкции условий формирования изотопного состава восстановленной серы по изотопному составу сульфатов.

Данные рис. 3.6 убедительно свидетельствуют, что обогащение тяжелым изотопом ^{34}S сульфатов и свободного H_2S в нижних горизонтах осадков практически не сказывается на изотопном составе пирита (или $\Sigma S_{\text{H}_2\text{S}}$) поскольку свободный H_2S , появляющийся в осадках после связывания всего $\text{Fe}_{\text{реакц}}$ в осадках не фиксируется, а диффузионно перераспределяясь, включается во внутренний круговорот или просто захоранивается вместе с осадками.

В качестве примеров формирования изотопного состава серы в шельфовых осадках открытого океана на рис. 8.8 приведены две колонки осадков из района Перуанского апвеллинга. Данные по ст. 61 (глубина 215 м) взяты нами из опубликованных работ [81, 194]. Аналитические данные для ст. 1035-1 (глубина 260 м) получены от А.А. Мигдисова. Осадки обеих станций относятся к сильновосстановленным, формирование содержания $\Sigma S_{\text{H}_2\text{S}}$ и насыщение осадков сероводородом происходят практически в поверхностных горизонтах. Наблюдаемые по вертикали резкие изменения содержания восстановленной серы определяются колебаниями концентрации реакционноспособного железа.

Свободный H_2S появляется в осадках ст. 61 горизонта 10–15 см. Кон-

центрация и изотопный состав серы сульфатов практически по вертикали не изменяются. Также незначительны изменения в изотопном составе восстановленной серы ($\delta^{34}\text{S} = -24,3 \div -29,0\text{‰}$), в последнем горизонте она наиболее легкая ($-34,7\text{‰}$).

В осадках ст. 1035-1 наблюдается некоторое уменьшение содержания $S_{\text{сульфат}}$ в иловых водах (до 620 мг/л) на горизонте 132–135 см и соответствующее утяжеление ее изотопного состава с $22,3\text{‰}$ (горизонт 0–4 см) до $33,6\text{‰}$ на нижнем горизонте. Как видно из рис. 8.8, содержание $S_{\text{пирит}}$ по вертикали осадков меняется в значительных пределах (от 0,38 до 0,79%). В верхней части колонки (горизонт 0–12 см) наблюдаются резкие изменения $\delta^{34}\text{S}$ пиритной серы ($-20,4 \div -35,7\text{‰}$). Ниже 12 см изменения $\delta^{34}\text{S}$ незначительны ($-25,7 \div -31,6\text{‰}$). Заметное изотопное утяжеление $S_{\text{сульфат}}$ не находит отражения в изотопном составе $S_{\text{пирит}}$.

Строго говоря, нельзя полностью исключать возможность новообразования пирита, органической серы, а также промежуточных метастабильных форм (сульфидной и элементной) в толще отложений ниже горизонта стабилизации $\Sigma\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$. Однако имеющиеся данные по изотопному составу серы моносульфидов и элементной серы настолько фрагментарны [81, 200], что невозможно подметить какие-либо закономерности. Крайне низкие концентрации этих форм серы в осадках океана создают большие трудности для получения изотопных данных.

Для этих условий более подходят осадки морских бассейнов, где строго анаэробные условия в ряде случаев наблюдаются уже на поверхности осадков, что способствует сохранению повышенных концентраций серы моносульфидов железа.

8.4. Изотопы серы в бассейнах с резко меняющимися условиями осадконакопления

В осадках бассейнов с резко меняющимися условиями осадконакопления изотопная геохимия серы, как и характер распределения отдельных форм ее по вертикали отложений, в значительной мере усложняется вследствие наложения всякого рода вторичных процессов. Наиболее ярко эти факторы проявляются в осадках Черного моря, геологическая и геохимическая эволюция которого в голоцене изучена достаточно подробно [266, 384, 385, 394, 446]. Многие сходные с Черным морем черты имеет Балтийское море. В отдельных моментах геохимической истории это свойственно осадкам других бассейнов, и в частности отдельным районам открытого океана.

Как известно, во время последнего оледенения Черное море представляло собой солоноватый бассейн с нормальным кислородным режимом, с более высокими скоростями осадконакопления, со сравнительно низкой концентрацией органического вещества в осадках, в связи с чем процессы бактериальной сульфатредукции в них были ослаблены. Примерно 8000 лет назад началось осолонение бассейна, одновременно снизилась скорость осадконакопления, увеличилась биологическая продуктивность вод и содержание в осадках ОВ, резко увеличилась интенсивность бактериальной сульфатредукции в осадках, появилось и позже стабилизировалось сероводородное заражение наддонных вод. Эти изменения в условиях осадкообразования и гидрохимии бассейна привели к тому, что в достаточно длинных колонках мы имеем две литологически и фациально отличные пакки донных отложений: верхнюю, отвечающую сероводородному этапу развития моря, богатую органическим веществом и соединениями восстановлен-

ной серы и представленную современными и древнечерноморскими осадками и нижнюю, отвечающую новозевксинскому времени, когда бассейн имел низкую соленость вод и нормальный гидрохимический режим. При интерпретации геохимических данных следует учитывать, что верхняя часть новозевксинских осадков изменена и в настоящее время еще испытывает воздействие вышерасположенных древнечерноморских и современных отложений. Это воздействие выражено диффузионным проникновением в иловые воды новозевксинских отложений элементов основного солевого состава, свободного H_2S . Следствием этого процесса является образование иловых вод хлоридно-кальциевого типа, а также вторичное обогащение поздних новозевксинских осадков восстановленной серой и образование гидротроилитового горизонта, сильно обогащенного серой кислоторастворимого сульфида железа [213, 266, 384]. Все сказанное необходимо учитывать при интерпретации данных по изотопному составу серы в толще черноморских осадков.

Из всех изученных колонок наиболее представительные данные по изотопному составу серы в вертикальном разрезе глубоководных осадков сероводородной зоны моря имеются по колонке со ст. 4752-2 (глубина 2003 м), выполненной в зоне раздела халистатических течений вблизи берегов Турции. Результаты изучения осадков этой колонки, по данным А.П. Виноградова с сотр. [262], приведены на рис. 8.9. Два обстоятельства затрудняют интерпретацию данных: отсутствие результатов по изотопному составу H_2S и серы сульфатов иловой воды (данные авторов относятся к общим сульфатам осадка).

Из рисунка видно, что в пределах современных отложений (3 горизонта) изотопные составы таких форм восстановленной серы, как элементная, органическая и пиритная, близки между собой и практически не меняются по вертикали. Расхождение между отдельными значениями $\delta^{34}S$ для этих форм, составляющих в сумме 98–99% ΣS_{H_2S} (1,43–1,13%), не превышает $5^0/0_0$ ($\delta^{34}S = -23,4 \div -28,1^0/0_0$). Следует заметить, что изменения $\delta^{34}S$ для этих форм по вертикали колонки происходят абсолютно синхронно. На всех горизонтах древнечерноморских и новозевксинских осадков разность между крайними значениями $\delta^{34}S$ для них не выходит за пределы $3^0/0_0$. Это и позволило показать их изменение на рисунке в виде полосы, ограничивающей дрейф значений $\delta^{34}S$ отдельных форм в каждом из изученных горизонтов колонки.

Изотопный состав кислоторастворимого сульфида железа меняется иначе. В поверхностном горизонте (0–5 см) $\delta^{34}S$ серы моносulfидов совпадает с $\delta^{34}S$ других восстановленных форм ($-29,4^0/0_0$). Ниже в пределах слоя современных осадков $\delta^{34}S$ моносulfида значительно утяжеляется — до $-0,8^0/0_0$, т.е. почти на $30^0/0_0$, в то время как сера сульфатов обогащается изотопом $\delta^{34}S$ и утяжеляется только на $10^0/0_0$ (с $+21,0$ до $+31,4^0/0_0$). Утяжеление серы сульфатов связано с продолжающимся в осадках процессом сульфатредукции. Можно предположить, что сульфаты иловых вод показали бы еще больший эффект обогащения тяжелым изотопом серы. Возрастание значений $\delta^{34}S$ серы моносulfидов по вертикали современных отложений свидетельствует об их новообразовании за счет более изотопно тяжелого H_2S , а также о переходе в пирит (если учесть постоянное содержание (0,02%) серы моносulfидов в осадках). Однако низкое содержание этой формы в осадках в сравнении с отсутствием закономерных изменений в содержании и изотопном составе $S_{\text{пирит}}$ позволяет говорить, что новообразование моносulfидов железа в толще отложений (под поверхностным горизонтом) практического значения для

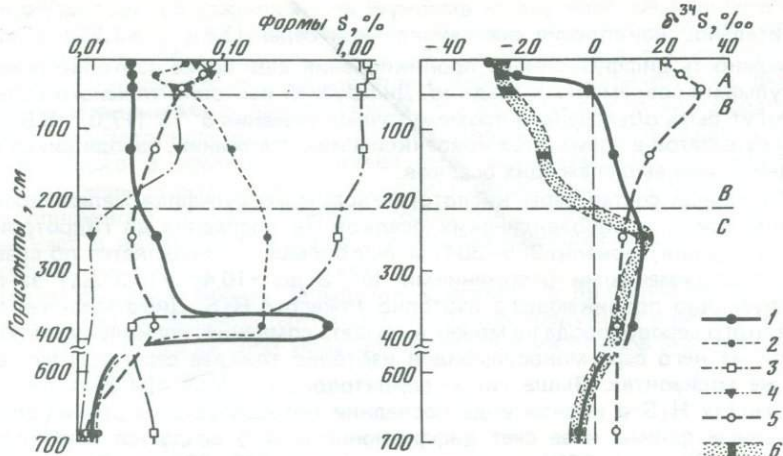


Рис. 8.9. Содержание и изотопный состав отдельных форм серы в глубоководных осадках сероводородной зоны Черного моря (ст. 4752)

Формы серы: 1 — $S_{\text{сульфид}}$; 2 — S^0 ; 3 — $S_{\text{пирит}}$; 4 — $S_{\text{орг}}$; 5 — $S_{\text{сульфат}}$; 6 — пределы изменения $\delta^{34}S$ элементной, пиритной и органической серы. Отложения: А — современные, В — древнечерноморские, С — новозавксинские

накопления восстановленной серы в осадках не имеет. В противном случае содержание $S_{\text{пирит}}$ должно было бы закономерно возрастать с углублением в толщу отложений, а изотопный состав ее заметно обогащаться ^{34}S . Другими словами, в сероводородном бассейне содержание восстановленной серы (ΣS_{H_2S}) складывается практически в поверхностном слое в результате насыщения реакционноспособного железа осадков сероводородом.

С переходом в древнечерноморские отложения $\delta^{34}S$ серы сульфатов резко падает (до $+16,4\text{‰}$), а в новозавксинских осадках изотопный состав ее еще больше облегчается — до $\delta^{34}S = +5,0\text{‰}$ на горизонте 670–690 см. Обогащение серы сульфатов древнечерноморских осадков легким изотопом серы отмечается и в других изученных колонках глубоководных отложений [262, 373].

Горизонт 670–690 см новозавксинских отложений находится ниже зоны диффузионного проникновения сероводорода и сульфатов из вышерасположенных осадков, поэтому представляет собой неизменные ("чистые") осадки новозавксина. Полагая, что сульфаты твердой фазы осадка отражают изотопный состав сульфатов наддонной воды и иловой воды верхнего слоя отложений, можно заключить, что величина $\delta^{34}S = +5,0\text{‰}$ соответствует изотопному составу серы исходного сульфата на ст. 4752-2. При низкой интенсивности сульфатредукции и малом накоплении восстановленной серы ($\Sigma S_{H_2S} < 0,1\%$) изотопный состав серы сульфатов, как показано выше, обычно не изменяется. Все восстановленные формы серы (включая серу моносulfидов) в этом осадке близки по изотопному составу и $\delta^{34}S$ изменяется в пределах от $-3,4$ до $-6,4\text{‰}$.

Таким образом, изотопное фракционирование серы в новозавксинских осадках не превышало 10‰ , что характерно для бассейнов с низкой соленостью и ограниченным запасом сульфатов. Наоборот, сульфат древнечерноморских осадков ($\delta^{34}S = +16,4\text{‰}$) может быть утяжелен по сравне-

нию с исходным, если учесть высокую интенсивность сульфатредукции и значительное накопление восстановленной серы ($\Sigma S_{H_2S} = 1,2\%$), а также возможность диффузионного проникновения еще более изотопно тяжелого сульфата современных осадков. Диффузией изотопно тяжелого сульфата могут быть объяснены и промежуточные значения $\delta^{34}S$ (+7,0; +8,8⁰/₀₀) серы сульфатов в горизонтах новоэвксинских отложений, находящихся под воздействием вышележащих осадков.

Изотопный состав серы кислоторастворимого сульфида железа древнечерноморских и новоэвксинских осадков (в последних до гидротроилитового прослоя, горизонт 365–384 см) еще больше утяжеляется по сравнению с современными отложениями ($\delta^{34}S$ до +10,4; +13,3⁰/₀₀) за счет диффузионно проникающего изотопно тяжелого H_2S . Диффузионная природа этого сероводорода не может вызывать сомнений, поскольку образующаяся из него сера моносульфидов изотопно тяжелее серы сульфатов на тех же горизонтах. Выше гидротроилитового прослоя при высоких концентрациях H_2S в иловой воде последний преобразуется в другие восстановленные формы и за счет диффузионного H_2S создается высокое содержание ΣS_{H_2S} (0,97%) в осадках горизонта 243–260 см. Причем $\delta^{34}S$ всех восстановленных форм (+13,3 ÷ +17,0⁰/₀₀) выше, чем $\delta^{34}S$ сульфатов (+8,8⁰/₀₀). На горизонте исчезновения свободного H_2S сера кислоторастворимых сульфидов не преобразуется в пирит, хотя значение ΣS_{H_2S} достаточно велико (0,72%). Кислоторастворимый сульфид в гидротроилитовом прослое образует конкреции сульфидов железа (см. главу 6). Данные по изотопному составу серы в конкрециях сульфидов не приводятся, однако высказано мнение [178, с. 79], что сера конкреций по изотопному составу близка к сере сульфидов, рассеянных в этом же слое осадка.

Приведенная выше интерпретация данных по изотопному составу серы в вертикальном разрезе глубоководных черноморских отложений нуждается в проверке, что требует проведения дополнительных исследований. Это тем более необходимо, что она расходится со сделанными ранее выводами других авторов [178, 262, 373].

В заключение необходимо сказать, что существующие модели фракционирования изотопов серы в диагенезе современных осадков [57, 445] основаны на математической модели диффузия—диагенез, предложенной Р. Бернером [100, 102]. Оценка кинетики процессов бактериальной сульфатредукции в этой модели основывается на данных по уменьшению содержания серы сульфата в иловой воде осадков по вертикали. В предыдущих главах было показано, что в осадках со сравнительно низкими скоростями осадконакопления даже интенсивный процесс восстановления сульфатов с образованием H_2S не сопровождается уменьшением их содержания в иловых водах. К таким осадкам модель Р. Бернера применена быть не может. В осадках с высокой скоростью осадконакопления, когда наблюдается более или менее выраженное уменьшение содержания SO_4^{2-} , математическая модель имеет лишь ограниченное применение, так как может описать изменение изотопного состава только серы сульфатов.

Все формы восстановленной серы, как показано выше, образуются на стадии аэробно-анаэробного диагенеза при постоянной концентрации и неизменном "океанском" изотопном составе серы сульфатов. Этого обстоятельства модель диффузия—диагенез ни в плане формирования концентрации восстановленных форм серы, ни в плане изотопного состава серы этих форм не предусматривает (и не может предусмотреть). Математическая модель начинает "работать" только с появлением градиента содержания сульфатов в иловых водах, при начале исчерпания сульфатов,

которое начинается позже в условиях закрытой системы строго анаэробного диагенеза, когда интенсивность процесса сульфатредукции резко ослабляется, а образующийся "тяжелый" сероводород в осадках практически не фиксируется или связывается в небольших количествах в форме кислоторастворимого сульфида железа. Это не сказывается ни на содержании, ни на изотопном составе суммы производных H_2S в осадках, а замечается только в изотопном составе серы моносульфида. Исключением являются зоны контакта литологически и фациально различных осадков типа описанного случая в Черном море, когда изотопно тяжелый H_2S проникает в нижерасположенные осадки, сохранившие способность к его фиксации.

Таким образом, модель диффузия—диагенез в принципе не пригодна ни для описания процесса бактериальной сульфатредукции в целом, ни для характеристики анаэробной минерализации OB и масштабов этих процессов в современных осадках.

Глава 9

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В ОСАДКАХ

Приведенный выше материал дает представление о масштабах процессов биогеохимического круговорота серы в осадках Мирового океана. Все осадки внутренних и окраинных морей, шельфа и континентального склона океана, осадки подножия склонов и периферической части ложа претерпевают диагенез восстановительного типа, и, следовательно, в той или иной степени в них происходят процессы микробиологического восстановления сульфатов и накапливаются восстановленные соединения серы. Количественная оценка результатов этих процессов приведена в следующей главе. В данной главе показаны на отдельных конкретных примерах общие закономерности распределения серы в современных осадках.

9.1. Черное и Азовское моря

Черное море — один из наиболее изученных в геологическом и геохимическом плане бассейнов Мирового океана. Осадки Черного моря и его геологическая история в свое время были подробно изучены и описаны А.Д. Архангельским и Н.М. Страховым [446]. На примере Черного моря Н.М. Страховым разрабатывалась теория морского осадкообразования и, можно сказать, зарождалась геология океана как наука [447]. Большое число работ посвящено геохимии современных осадков и геохимической эволюции отложений Черного моря [384, 395, 448].

Распределение в осадках суммы восстановленных форм серы приведено на схематической карте (рис. 9.1) для поверхностного слоя сероводородной зоны моря. На глубинах до 170—180 м, т.е. за пределами сероводородной зоны, донные осадки покрыты окисленной пленкой, не содержащей соединений восстановленной серы. Под пленкой проходит хорошо развитый восстановительный процесс и осадки имеют полный набор восстановленных форм серы.

В пределах сероводородной зоны (рис. 9.1) основу ΣS_{H_2S} составляет сера пирита, за исключением сравнительно узких полос осадков в области склона (см. рис. 6.1), где повышено содержание серы кислоторастворимо-

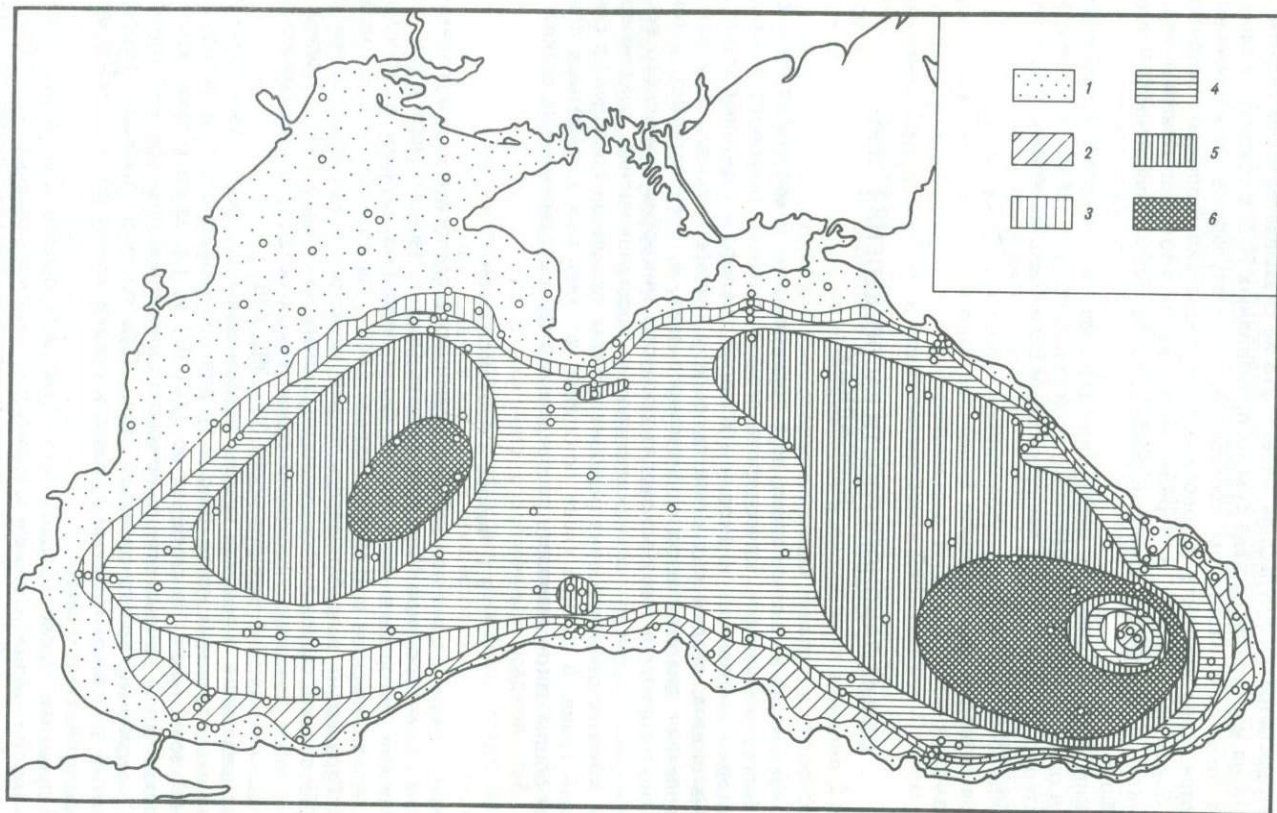


Рис. 9.1. Распределение общей восстановленной серы в поверхностном слое осадков Черного моря [259]
 Содержание S, %: 1 – не определено, 2 – $< 0,6$; 3 – $0,6-0,9$; 4 – $0,9-1,2$; 5 – $1,2-1,5$; 6 – $> 1,5$

го сульфида железа. Из рис. 9.1 видно, что осадки всей глубоководной котловины моря имеют концентрации восстановленной серы более 0,9%. Максимальные концентрации ΣS_{H_2S} ($> 1,2\%$) находятся в областях западной и восточной халистаз, где осадки представлены глинисто-известковыми илами [446, 448, 449, 450]. Однако и на этом фоне выделяются небольшие по площади зоны с еще более высокой концентрацией восстановленной серы ($> 1,5\%$), располагающиеся в центре западной халистатической области и в юго-восточной части моря. Среднее содержание восстановленной серы для всех поверхностных проб сероводородной зоны составляет 1,10% (97 станций).

Общее содержание серы в поверхностных осадках моря складывается из восстановленной серы и серы сульфатов. Содержание серы сульфатов (в % на сухое вещество) изменяется здесь в широких пределах (от 0,04 до 0,31%) и в большой степени определяется изменениями влажности осадков. Как показано ранее [259, 260], в распределении $S_{\text{сульфат}}$ наблюдаются те же основные закономерности, что и в распределении ΣS_{H_2S} , т.е. максимальные содержания занимают площадь центральных областей халистатических круговоротов моря. Пониженные концентрации наблюдаются в зонах раздела халистаз и в областях материкового склона. Таким образом, распределение общей серы в осадках будет по характеру таким же, как для суммарной восстановленной серы (рис. 9.1), но с несколько повышенным содержанием за счет серы сульфатов.

Распределение восстановленной серы по площади дна Черного моря повторяет в основных чертах распределение ОВ (см. рис. 10 в работе М.А. Глаголевой [448]), а еще в большей степени повторяет распределение реакционноспособного железа (см. рис. 7.9).

Наибольшая интенсивность процесса бактериальной сульфатредукции наблюдается в периферийных частях сероводородной зоны моря (см. главу 4), максимальное же накопление производных H_2S в осадках приурочено к центральным частям циклонических круговоротов. В связи с этим возникает вопрос о влиянии сероводородного заражения наддонной воды на характер распределения восстановленной серы в осадках. Наличие сероводородного слоя наддонной воды не выделяет осадки Черного моря по уровню накопления восстановленной серы в сравнении с другими акваториями (см. главу 7). Однако внутри самого бассейна с характерной концентрацией $Fe_{\text{реакц}}$ в осадках наличие H_2S в наддонной воде может оказать нивелирующее действие при разном содержании ОВ. Чтобы выяснить возможность влияния сероводородного слоя моря на распределение в поверхностном слое отложений ΣS_{H_2S} , необходимо сопоставить содержание восстановленной серы при одинаковом содержании $C_{\text{орг}}$ для осадков с разных глубин, другими словами, при различной мощности сероводородного слоя воды.

При одинаковом содержании $C_{\text{орг}}$ в осадках энергетический потенциал ОВ в процессе восстановления сульфатов должен быть одинаковым, а возможные изменения величины ΣS_{H_2S} с увеличением мощности сероводородного слоя могут быть вызваны влиянием наддонного сероводорода. Аналогичным приемом впервые воспользовался Н.М. Страхов [386] для установления влияния сероводорода воды на диагенетические превращения форм железа в осадках. Интересующие нас данные для осадков с тремя градациями содержания ОВ приведены в табл. 9.1. Как видно из таблицы, при одинаковом количестве ОВ с увеличением сероводородного слоя ΣS_{H_2S} в осадках возрастает на всех станциях. Особенно резко это проявляется при малой концентрации $C_{\text{орг}}$, равной 0,8–1,0%, когда наличие двухкилометрового слоя воды с H_2S более чем в три раза увеличивает содер-

Таблица 9.1

Влияние сероводорода в водной толще на накопление восстановленной серы в поверхностном слое осадков Черного моря

Зоны осадков	$C_{орг} = 0,8 \div 1,0\%$			$C_{орг} = 1,5 \div 2,0\%$			$C_{орг} = 2,5 \div 3,5\%$		
	номер станции	$C_{орг}, \%$	$\Sigma S_{H_2S}, \%$	номер станции	$C_{орг}, \%$	$\Sigma S_{H_2S}, \%$	номер станции	$C_{орг}, \%$	$\Sigma S_{H_2S}, \%$
Кислородная зона	38	0,85	0,464	113	1,74	1,124			
	262	1,00	0,273	231	1,54	1,218			
	274	0,79	0,344	247	1,58	1,217			
	284	1,01	0,243						
	Среднее $\Sigma S_{H_2S} = 0,331$			Среднее $\Sigma S_{H_2S} = 1,186$					
Верхние 500 м сероводородной зоны	6	0,77	0,594	217	1,89	1,027	228	3,30	0,788
	249	0,87	0,536	238	1,86	1,091	229	3,35	0,862
	261	0,92	0,709	258	1,51	1,121	233	2,72	1,023
	Среднее $\Sigma S_{H_2S} = 0,613$			Среднее $\Sigma S_{H_2S} = 1,086$			Среднее $\Sigma S_{H_2S} = 0,891$		
1500 м сероводородной зоны	30	0,85	1,366	222	1,92	1,120	114	2,92	1,322
	116	0,92	0,893	244	1,74	1,013	214	2,96	1,388
	263	0,98	0,990	287	1,41	1,149	256	2,67	1,254
	270	0,95	1,257				278	2,56	1,469
	Среднее $\Sigma S_{H_2S} = 1,124$			Среднее $\Sigma S_{H_2S} = 1,094$			Среднее $\Sigma S_{H_2S} = 1,358$		
2000 м сероводородной зоны	24	0,90	1,242	54	1,52	1,366	24	3,46	1,726
	235	0,91	1,123	272	1,63	1,537	107	3,40	1,505
	252	0,90	0,902	273	1,65	1,603	265	3,41	1,391
	Среднее $\Sigma S_{H_2S} = 1,089$			Среднее $\Sigma S_{H_2S} = 1,502$			Среднее $\Sigma S_{H_2S} = 1,541$		

жание ΣS_{H_2S} в осадках. С увеличением содержания ОВ роль H_2S наддонной воды существенно снижается. Нужно учесть, что мы пренебрегли качеством ОВ осадков на разных глубинах. Учет этого фактора должен еще усилить наблюдаемый эффект, поскольку именно качественный фактор обеспечивает максимальную интенсивность сульфатредукции на периферии сероводородной зоны моря на относительно небольших глубинах.

Таким образом, наличие сероводородного заражения в Черном море оказывает заметное влияние на распределение ΣS_{H_2S} в осадках бассейна, особенно при большой мощности сероводородного слоя и при малом содержании ОВ в осадках. Это влияние выражается в насыщении осадков (реакционноспособное железо) сероводородом еще в водной толще в ходе седиментации и в распределении тонкой взвеси (в том числе и возникших сульфидов железа (и пирита?)) по законам механической дифференциации с обогащением этими компонентами осадков центральных частей халистатических областей моря. Содержание ΣS_{H_2S} в поверхностном слое осадков сероводородной зоны моря складывается из форм, пришедших в осадки из воды в ходе седиментации, и форм, возникших в самом верхнем слое за счет диагенеза. Чем ниже содержание $C_{орг}$ в осадках, тем большая часть восстановленной серы попадает в осадки из воды. С учетом насыщения осадков на дне сероводородом, содержание ΣS_{H_2S} определяется в конечном счете содержанием $Fe_{реакц}$, а не ОВ.

Следует отметить, что влияние сероводородного слоя воды существенно

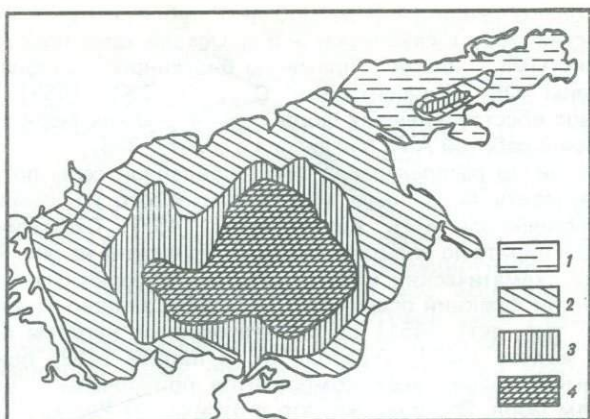


Рис. 9.2. Распределение пирита в донных осадках Азовского моря [448]
Содержание, %: 1 — единичные зерна; 2 — 1–2; 3 — 2–3; 4 — > 3

сказывается и на составе форм $Fe_{\text{реакц}}$, значительно понижая Fe^{3+} и в еще большей степени увеличивая роль $Fe_{\text{сульфид}}$ в составе $Fe_{\text{реакц}}$ [432].

Распределение общей восстановленной серы по вертикали осадков показано выше (см. рис. 4.5 и 6.7). Данные, представленные на рис. 6.7 свидетельствуют, что глубоководные осадки действительно насыщены сероводородом уже в поверхностном слое. Наблюдаемые изменения в содержании ΣS_{H_2S} по вертикали отражают колебания во времени меняющихся условий осадкообразования. Общим правилом является некоторое увеличение содержания ΣS_{H_2S} в древнечерноморских отложениях, особенно ярко выраженное в сапропелевых прослоях, сильно обогащенных ОВ. Новозвксинские осадки бассейна содержат значительно меньшие количества восстановленной серы (примерно на порядок). Накопление восстановленной серы в позднеголоценовых осадках кислородной зоны не отличается от накопления в других бассейнах с нормальной гидрохимией наддонной воды. Как и глубоководные осадки, новозвксинские отложения содержат мало ОВ и ΣS_{H_2S} .

Закономерности распределения абсолютных масс восстановленной серы в осадках Черного моря иные, нежели характер распределения концентраций. Н.М. Страховым [447] на примере $C_{орг}$ показано, что на распределение абсолютных масс компонентов значительно более сильное влияние оказывает абсолютная скорость осадконакопления (или мощность одно-возрастного слоя отложений), чем содержание компонента в осадках. Все рассуждения в отношении распределения содержания и абсолютных масс ОВ могут быть полностью перенесены на восстановленную серу. В соответствии с расчетами, выполненными Н.М. Страховым для $C_{орг}$, основными областями аккумуляции восстановленной серы в осадках Черного моря следует принять шельфовые осадки кислородной зоны и подножия материкового склона в сероводородной зоне, т.е. области, где максимальны скорости осадконакопления.

Азовское море представляет собой мелководный эпиконтинентальный бассейн с очень высокими скоростями осадконакопления. Большая часть терригенного материала (> 50%) поступает за счет продуктов разрушения берегов и абразии дна, в то время как твердый сток рек (Дон, Кубань) обеспечивает только 37% осадочного материала [451]. Максимальные ско-

рости осадконакопления (> 3 м/1000 лет) наблюдаются в центральной и южной областях моря с глубинами > 9 м. Осадки здесь представлены алевритово-глинистыми илами с примесью биогенного карбоната. Эти осадки обогащены ОВ (концентрация $C_{орг} > 2\%$) [452]. Данные по распределению восстановленных форм серы в осадках моря ограничиваются единственной работой А.А. Мигдисова с соавт. [373].

Общий характер распределения восстановленной серы по площади дна можно представить по данным минералогического изучения содержания пирита, выполненного Ю.П. Хрустальвым [452]. Схематическая карта распределения пирита по площади дна моря приведена на рис. 9.2.

Сравнение схематических карт накопления абсолютных масс алевритовой и глинистой фракций осадочного материала за ново- и древнеазовское время (5–6 тыс. лет) [451] со схематическими картами распределения содержания железа [451], углерода ОВ и пирита [452] показывает, что максимальные градации всех компонентов приурочены к центральной и южной частям моря. Это означает, что в отличие от Черного моря в Азовском море область накопления абсолютных масс ОВ и восстановленной серы совпадает с областью их максимальных концентраций в осадках. Повышенные концентрации и абсолютные массы пространственно приурочены к наиболее глубоким частям бассейна.

9.2. Профили океанских осадков

Наиболее представительный материал о характере распределения серы в осадках дают профили, построенные по результатам исследования соединений серы (и других элементов) в колонках, полученных на разрезах от прибрежных районов в пелагиаль океана.

Такие профили с хорошей литологической и стратиграфической основой, секущие вкрест простирания главные литолого-фациальные типы осадков океана, позволяют не только изучить распределение элемента на уровне концентраций, но и оценить абсолютные скорости и основные зоны накопления элемента в осадках океана.

Изучение распределения серы в осадках океана методом профилей было начато как часть комплексного исследования с целью создания первого литолого-геохимического трансокеанского профиля. В Тихом океане был выполнен разрез из 50 колонок осадков от берегов Японии (от Сангарского пролива) до побережья Мексики (южнее п-ова Калифорния). Изучение распределения серы проводилось на всем профиле, для восстановленной серы были выполнены два профиля — Японский и Мексиканский, захватывающие краевые части общего профиля. Позже в Тихом океане был выполнен профиль в районе Перуанского апвеллинга, а в Индийском — Аравийский профиль. Ниже коротко изложены результаты исследования распределения форм соединений серы в осадках этих профилей.

9.2.1. Распределение восстановленной серы в осадках океанских профилей

Японский профиль от Сангарского пролива, выполнялся в направлении центральной области Северо-Западной котловины Тихого океана. Начинаясь осадками края шельфа Японских островов, он пересекал материковый склон, Японский желоб и продолжался на ложе океана. Восстановленные соединения серы изучены в осадках 12 колонок.

Подробное изучение литологии осадков профиля было выполнено Н.А. Лисицыной, Г.Ю. Бутузовой и О.А. Дворецкой [453, 454]. Распреде-

ление восстановленной серы в осадках Японского профиля, по нашим данным [135, 143, 406], приведено на рис. 9.3. В направлении от берега выделяются следующие литолого-фациальные зоны осадков: I — прибрежные вулкано- и биогенно-терригенные (включают ст. 6158—6161), II — гемипелагические осадки (включают ст. 6162—6166); III — пелагические глины переходного типа (миопелагические глины, ст. 6167—6171). Миопелагическими глинами ограничивается присутствие соединений восстановленной серы в осадках. Далее, в сторону пелагиали, располагается литолого-фациальный тип IV — глубоководные пелагические (красные) глины в которых не только отсутствуют сульфатредуцирующие процессы, но осадки имеют окислительный характер на всю исследованную толщу.

В прибрежной полосе вблизи Японских островов (зона I) распространены наиболее грубые песчано-алевритовые осадки, а также тонкие глинистые илы, представляющие собой продукты переотложения континентальных вулканических и осадочных пород с примесью пирокластики. Присутствует значительная примесь биогенного материала. Осадки зеленовато-серые, восстановленные от самой поверхности дна. Вещественный состав и структурно-текстурные особенности осадков прибрежной зоны значительно изменяются в зависимости от форм рельефа океанского дна. Ширина зоны не превышает 300 км. Здесь располагаются три разновидности осадков: грубые, преимущественно песчано-алевритовые осадки подводных возвышенностей (ст. 6159); тонкие, преимущественно глинистые и слабобремнистые илы склона и впадин на склоне (ст. 6158 и 6160), а также турбидитные осадки подножий крутых склонов, сложенные песчано-галечным материалом, переслаивающимся песчано-алевритовыми и глинистыми илами (ст. 6161).

Как видно из рис. 9.3, содержание восстановленной серы зависит от гранулометрического состава осадков. Как и ОВ [134, 135], восстановленная сера имеет более высокие концентрации в тонких глинистых и слабобремнистых илах (ст. 6158 и 6160). В осадках ст. 6160 наблюдаются наиболее высокие концентрации ΣS_{H_2S} , превышающие 1% в расчете на сухое вещество, а в толще осадков значительны концентрации свободного H_2S . Сравнительно грубые осадки ст. 6159 и 6161 характеризуются низким содержанием ОВ и восстановленных форм серы (особенно ст. 6161).

Гемипелагические слабобремнистые практически бескарбонатные осадки второй литолого-фациальной зоны покрывают нижнюю часть континентального склона, дно Японского желоба и краевую часть ложа океана. Ширина их распространения составляет 500—600 км. Осадки ст. 6162 имеют восстановленный характер с поверхности дна. Окисленная пленка на поверхности (~ 3 см) появляется в осадках Японского желоба (ст. 6163) и на следующих далее станциях присутствует постоянно, увеличиваясь с удалением в пелагическом направлении. На некоторых станциях на поверхности обнаруживаются железо-марганцевые конкреции. По сравнению с прибрежными осадками для гемипелагических характерно сокращение доли обломочного материала. Здесь он сконцентрирован в отдельных локальных песчано-алевритовых прослоях (часто линзах). Количество пелитовой фракции достигает 80% и более. Содержание C_{org} медленно уменьшается от ст. 6162 к ст. 6166 в среднем по колонкам от 1,3 до 0,6%. Содержание ΣS_{H_2S} в гемипелагических осадках в большинстве горизонтов находится в пределах 0,1—0,5% (см. рис. 9.3). Наиболее высокие концентрации восстановленной серы наблюдаются в осадках нижней части континентального склона (ст. 6162), наиболее низкие — в краевой пелагической части зоны (ст. 6165 и 6166).

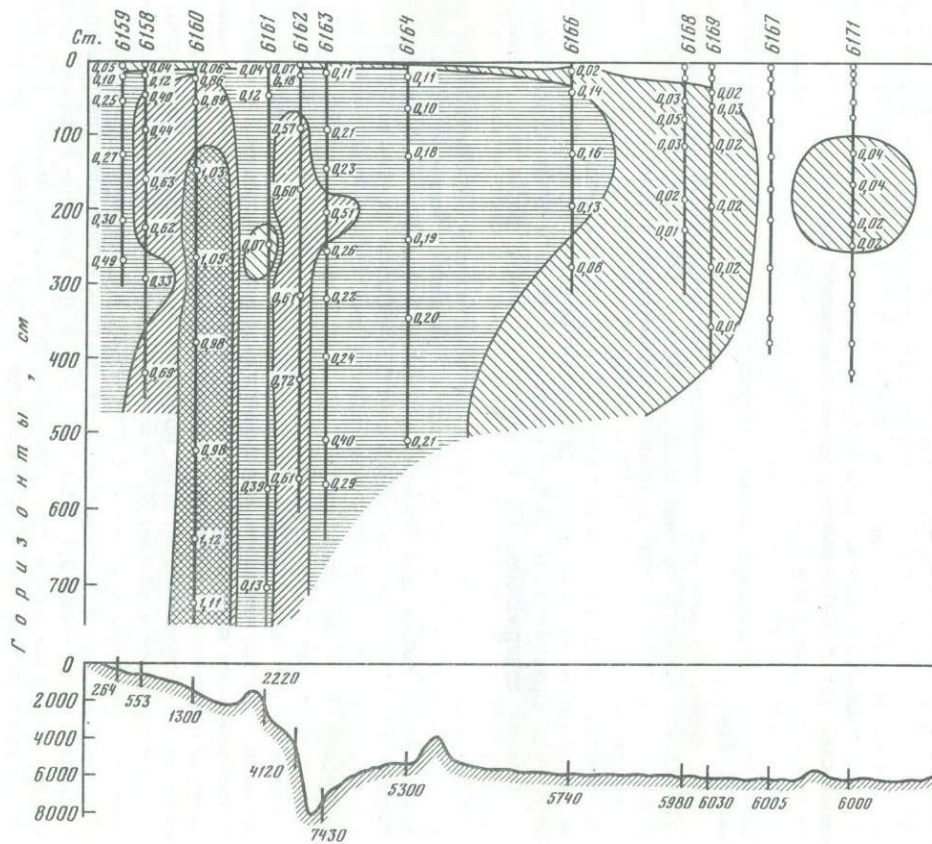


Рис. 9.3. Распределение суммы восстановленных форм серы в осадках на профиле от берегов Японии в Северо-Западную котловину Тихого океана (Японский профиль)
 ΣS_{H_2S} , %: 1 - 0; 2 - < 0,1;
 3 - 0,1-0,5; 4 - 0,5-1,0; 5 - > 1,0

Глины переходного типа на профиле расположены в граничной области между восстановленными гемипелагическими и прибрежными осадками и полностью окисленными пелагическими красными глинами. Это сравнительно широкая зона протяженностью ~600 км, осадки которой представлены преимущественно тонкими глинистыми илами (более 80% пелитовой фракции). В толще колонок наблюдаются прослои вулканического пепла, имеющие светло-серую окраску. Пепел присутствует в глинах и в рассеянном состоянии. В пределах области миопелагических глин с удалением в пелагиаль окисленный слой на поверхности увеличивается от 10–15 см (ст. 6168, 6169) до 50–60 см (ст. 6171).

В краевой пелагической части этой литолого-фациальной зоны можно наблюдать и существенные неоднородности. Так, в осадках ст. 6167 совершенно отсутствуют процессы сульфатредукции. В них не наблюдается и восстановления соединений Fe(III). О слабых восстановительных процессах диагенеза свидетельствуют лишь неоднородности в распределении Mn(IV) и характерный диагенетический максимум Mn(IV) в верхней части колонки. Таким образом, зона миопелагических глин является зоной выклинивания восстановительных процессов в осадках океана. Для осадков этой зоны содержания восстановленной серы не поднимаются выше 0,1% (см. рис. 9.3).

Таким образом, ширина зоны осадков от прибрежных до пелагических красных глин, в которых развиты процессы восстановительного диагенеза, включая сульфатредукцию, в северо-западной части Тихого океана составляет ~1600 км. Интенсивность восстановительного процесса в соответствии с характером распределения содержания ОВ в целом уменьшается постепенно в пелагическом направлении, в этом же направлении убывает и содержание восстановленной серы в осадках. Наиболее высокие концентрации восстановленной серы наблюдаются в осадках континентального склона, однако имеющие место литологические неоднородности в гранулометрическом и вещественном составе осадков на склоне вызывают неоднородности в распределении ОВ и, естественно, соединений восстановленной серы.

Мексиканский профиль. Трансокеанский литолого-геохимический профиль осадков Тихого океана заканчивается на востоке у берегов Мексики, в районе мыса Масатлан вблизи устья Калифорнийского залива. Мексиканский профиль восстановленных осадков образуют 6 станций (668–673). Распределение восстановленной серы по профилю показано на рис. 9.4 [145, 406]. Полная литологическая характеристика этих осадков дана Н.А. Лисицыной и Г.Ю. Бутузовой [454]. Как и на Японском профиле, в направлении от берега в открытый океан литолого-фациальные зоны сменяются в следующей последовательности: I — прибрежные биогенно-терригенные осадки (ст. 668–670); II — гемипелагические осадки (ст. 671–672), III — пелагические глины переходного типа (ст. 673, 674). Абсолютные скорости осадконакопления для зоны прибрежных биогенно-терригенных осадков приведены в работе [455].

Зона прибрежных биогенно-терригенных осадков на Мексиканском профиле имеет ширину ~200 км и занимает шельф и часть континентального склона (до глубины ~1500 м). Осадки этой зоны представлены однородной толщей восстановленных с поверхности дна оливково-зеленых алевро-глинистых, слабокремнистых и известково-глинистых илов. Алевроитом обогащены лишь отдельные прослои и линзовидные скопления. По сравнению с прибрежными осадками на западе здесь они значительно богаче ОВ (1,7–8,7% $C_{орг}$) и более карбонатны (4–30% $CaCO_3$). Как видно из рис. 9.4, в осадках этой зоны наблюдаются наибольшие концент-

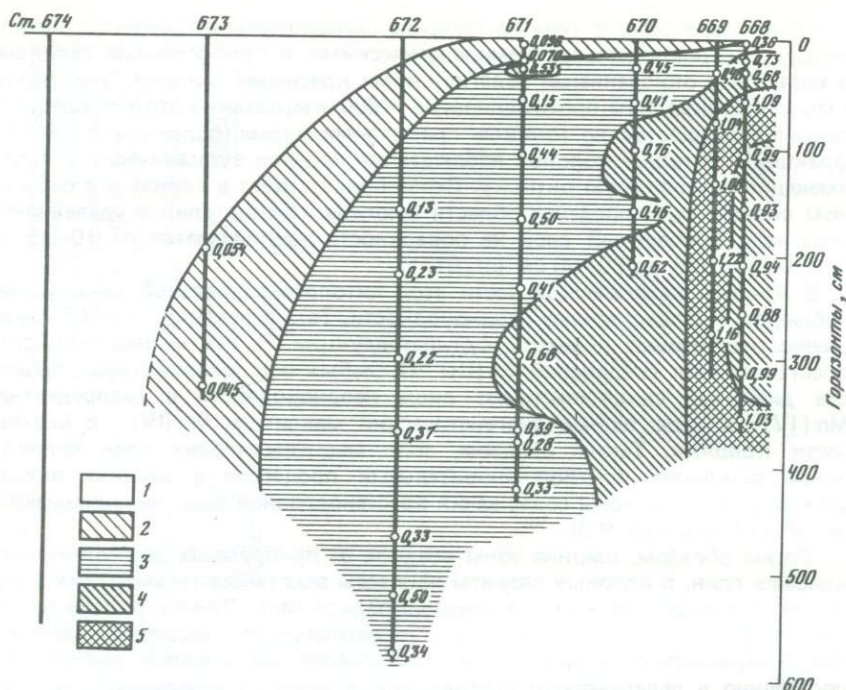


Рис. 9.4. Распределение суммы восстановленных форм серы в осадках Тихого океана на профиле от берегов Мексики в Северо-Восточную котловину (Мексиканский профиль)

Условные обозначения см. рис. 9.3.

рации ΣS_{H_2S} , в целом $> 0,5\%$, а в осадках верхней части континентального склона на ст. 669 — и более 1% (максимально $1,22\%$).

Зона гемипелагических осадков занимает нижнюю часть континентального склона и имеет ширину ~ 300 км. Осадки — зеленовато-серые глинистые илы, содержащие до 10% алевритовой примеси. На поверхности появляется окисленный слой толщиной $2-3$ см, под которым в осадках развивается восстановительный процесс. Содержание ОВ по сравнению с прибрежными осадками понижено ($0,68-2,52\%$ C_{org}). Соответственно снижается и содержание восстановленной серы. Здесь оно не превышает $0,5\%$.

Зона восстановленных осадков заканчивается на Мексиканском профиле в области миопелагических глин на ст. 673. Следы сульфатредуцирующего процесса обнаруживаются в отложениях этой станции на горизонте $190-200$ см под поверхностью дна, содержание восстановленной серы $0,02\%$. В осадках этой станции по вертикали наблюдается значительное колебание содержания C_{org} — от $0,22$ до $1,38\%$, что связано с изменениями условий осадконакопления.

Сравнение рис. 9.3 и 9.4 показывает в целом сходство распределения восстановленной серы в осадках океанских профилей. Области повышенного содержания ΣS_{H_2S} в обоих случаях располагаются в зонах прибрежных терригенных отложений с максимальной скоростью осадконакопления, с максимальным (для каждого профиля) содержанием ОВ. Наблюдаются, однако, и важные различия. Например, средняя концентрация ОВ в геми-

пелагических осадках Мексиканского профиля (1,51% $C_{орг}$) в полтора раза выше, чем в прибрежных терригенных осадках Японского профиля (1,02% $C_{орг}$). Тем не менее средняя концентрация ΣS_{H_2S} в зоне I Японского профиля (0,62%) даже немного выше, чем в зоне II Мексиканского (0,56%). Далее ширина зоны восстановленных осадков на Японском профиле (1600 км от берегов) примерно в 2 раза больше, чем на Мексиканском (700 км) и в 3 раза превышает ширину зоны восстановленных осадков у берегов Перу (500 км). Основной причиной этих различий является, по-видимому, разница в абсолютных скоростях осадконакопления. В осадках Японского профиля она выше, чем на профилях у берегов Северной и Южной Америки. Объяснения этому, в свою очередь, нужно искать в климатической зональности: Японский профиль в своем начале расположен в гумидной зоне, а Мексиканский и Перуанский (см. ниже) примыкают к аридной климатической зоне континентов. Другими факторами могут быть гидродинамический режим и системы вдольбереговых поверхностных течений, оказывающие существенное влияние на перемещение осадочного материала в сторону пелагиали океана.

Перуанский профиль включает 8 станций, выполненных от края шельфа в районе г. Кальяо через Перуанский желоб в направлении центральной части Перуанской котловины. Осадки прибрежной части этого района относятся к высокопродуктивной зоне Перуанского апвеллинга и характеризуются высоким содержанием OB и повышенной интенсивностью диагенетических восстановительных процессов. Литологическое описание осадков профиля выполнено А.Ю. Леин [456].

Наиболее близкие к берегу бескарбонатные биогенно-терригенные илы с примесью алеврита (ст. 61, глубина 215 м) сильно обводнены на поверхности (влажность 79,2%). Влажность осадков быстро уменьшается с глубиной (до 36%) на горизонте 40–50 см, что указывает на преобладание терригенной составляющей. Содержание $C_{орг}$ изменяется в колонке от 1,2 до 6,6%. Весьма значительный масштаб изменений $C_{орг}$ является результатом меняющихся условий осадкообразования. Осадки имеют восстановительный характер, начиная с поверхности дна, с горизонта 10–15 см появляется свободный H_2S , который прослеживается ниже до конца колонки. Количество его очень мало и не превышает 0,1 мг/л.

Осадки континентального склона (ст. 62, 65) также представлены биогенно-терригенными илами. Для осадков ст. 62 характерна высокая влажность на поверхности (67–68%), медленно уменьшающаяся до 43–46% на двухметровой глубине. Осадки имеют значительную примесь карбонатного материала (30–50% $CaCO_3$) и характеризуются очень высоким содержанием $C_{орг}$ (3,4–10,4%). Неравномерность распределения OB указывает на существенные изменения условий осадконакопления. Осадки этой станции имеют восстановленный характер от поверхности дна, свободный H_2S появляется с горизонта 60 см и ниже по колонке в количествах $< 0,1$ мг/л наблюдается до конца. Судя по низкой на поверхности мало изменяющейся влажности (28–37%), сравнительно небольшому содержанию $C_{орг}$ (0,60–1,65%), осадки ст. 65 представлены обнаженными на поверхности дна сравнительно древними отложениями. Известно, что на крутом континентальном склоне этого района современные осадки местами отсутствуют [120].

Гемипелагические осадки осевой части Перуанского желоба (ст. 60-I и 60-II) представлены практически бескарбонатными тонкими биогенно-терригенными илами оливково-зеленого цвета. На поверхности осадки сильно обводнены (влажность 73,2%), с углублением в толщу влажность медленно и постепенно снижается до 50–60% на горизонтах 1,5–2,4 м.

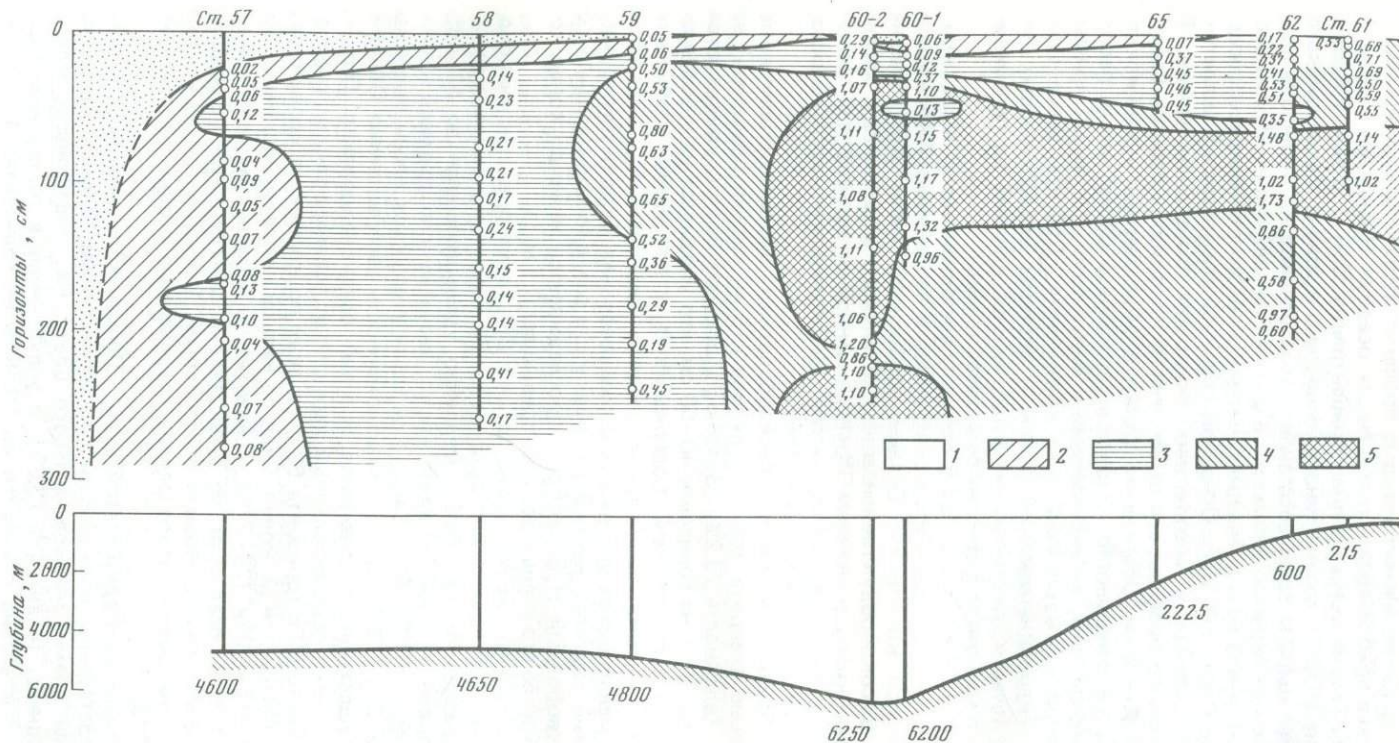


Рис. 9.5. Распределение суммы восстановленных форм серы в осадках Тихого океана от берегов Перу в Перуанскую котловину (Перуанский профиль)

Условные обозначения см. рис. 9.3

Содержание $C_{орг}$ в осадках желоба неравномерно. Верхний слой осадков мощностью ~ 30 см содержит $C_{орг}$ от 1,3 до 1,9%, ниже — до $\sim 3\%$, изменяясь от 2,6 до 3,8%. На поверхности осадков осевой части желоба имеется хорошо выраженный окисленный слой толщиной 3,5—4 см, ниже начинается восстановительный процесс, а с горизонта ~ 30 см появляется свободный H_2S , содержание которого в нижезалегающих слоях $< 0,1$ мг/л.

В гемипелагических осадках краевой части ложа океана (ст. 57—59) интенсивность восстановительных процессов снижается, в направлении пелагиали увеличивается мощность окисленного слоя (до 15 см на ст. 57). Это связано с уменьшением содержания ОВ. Если в осадках Перуанского желоба среднее содержание $C_{орг}$ составляет 2,7%, то в колонке ст. 59—1,6% и далее в осадках ст. 58 и 57 — уменьшается до 1,2 и 0,9% $C_{орг}$ соответственно. Осадки этих трех станций представлены тонкими глинистыми илами, практически не содержащими карбонатов.

Осадки ст. 56, полученные в еще более удаленной от берега области Перуанской котловины, представлены окисленными на всю мощность красными глубоководными глинами с большим количеством железомарганцевых конкреций на поверхности.

Распределение ΣS_{H_2S} в осадках профиля приводится по нашим данным [294, 372] на рис. 9.5. На рисунке хорошо видны общие закономерности распределения восстановленной серы в осадках профиля. Содержание ΣS_{H_2S} изменяется как в латеральном направлении, так и по вертикали осадков. Неравномерность распределения восстановленной серы выражается в постепенном накоплении ее в верхнем слое отложений, в котором происходит полное связывание свободного H_2S . За исключением шельфовой ст. 61, где в поверхностном слое осадков содержится 0,68%, в остальных станциях склона и дна желоба рост содержания ΣS_{H_2S} продолжается до горизонта появления свободного H_2S (см. рис. 5.1). Ниже колебания содержания серы связаны главным образом с колебанием концентрации $Fe_{реакц}$.

Изменение по вертикали содержания восстановленной серы наблюдается в осадках краевой части ложа океана. Мощность слоя осадков, в котором происходит нарастание восстановленных форм серы (в основном пирита) и изменение состава ΣS_{H_2S} и форм $Fe_{реакц}$, составляет 15—20 см на ст. 59 и около 25 см на ст. 58 и 57. В расположенных ниже осадках наследуется сложившееся в верхнем слое содержание ΣS_{H_2S} , а колебания его по вертикали колонок определяются неравномерностью распределения концентраций ОВ и изменениями скорости осадконакопления во времени. Областью повышенных концентраций ΣS_{H_2S} в осадках Перуанского профиля являются осадки шельфа, континентального склона и его подножия (дно желоба, см. рис. 9.5). Фактором, ограничивающим концентрацию восстановленной серы в этих осадках, является низкое содержание валового (и соответственно реакционноспособного) железа. По нашим данным [194], содержание валового железа в осадках станций 60—65 изменяется от 1,21 до 2,98%, а $Fe_{реакц}$ — от 0,31 до 1,55%. С переходом к осадкам краевой части ложа и в них с удалением от берега содержание ΣS_{H_2S} постепенно уменьшается.

В целом распределение восстановленной серы в осадках Перуанского профиля подобно распределению описанному выше по профилям от побережья Японии и берегов Мексики.

Аравийский профиль. О характере распределения восстановленной серы в осадках Индийского океана в направлении от пелагических отложений к прибрежным можно судить по Аравийскому профилю, выполненному по 67° в.д. от $\sim 9^\circ$ с.ш. к устью Инда [192]. Распределение ΣS_{H_2S}

в осадках профиля приведено на рис. 9.6. Литологическое изучение профиля проведено Н.А. Лисицыной и Г.Ю. Бутузовой [457, 458], согласно которым скорость осадконакопления возрастает от 1 см/1000 лет на ст. 1954 до 5,3 см/1000 лет в прибрежной ст. 1961 [458].

Осадки наиболее удаленной от берега южной ст. 1954 (глубина 4350 м) представлены миопелагической глиной с примесью карбонатного материала (10–20% CaCO_3) и низким содержанием ОВ (0,2–0,3% $\text{C}_{\text{орг}}$). Верхний слой осадка — окисленный, сульфатредуцирующий процесс проявляется под метровым слоем отложений и характеризуется очень слабым накоплением восстановленной серы в осадках (концентрация $\text{S}_{\text{пирит}} \sim 0,02\%$). В северном направлении с уменьшением глубины и приближением к берегам осадки ст. 1956 и 1958 становятся более карбонатными в них увеличивается содержание ОВ. В соответствии с этим уменьшается мощность поверхностного окисленного слоя и усиливаются процессы восстановления сульфатов (см. рис. 9.6).

На ст. 1959 меридионального профиля только верхние ~ 60 см осадка представлены известково-глинистым илом, содержащим до 1% $\text{C}_{\text{орг}}$, ниже до конца колонки залегают монотонные вязкие глины с низкими концентрациями $\text{C}_{\text{орг}}$ (0,3–0,4%) и $\Sigma\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ ($\sim 0,02\%$). Осадки ст. 1963 представлены карбонатно-глинистым илом с содержанием CaCO_3 30–39% и $\text{C}_{\text{орг}}$ — 0,3–0,85%. Окисленный слой на поверхности практически отсутствует. На ст. 1961 и 1960 осадки также имеют восстановленный характер от самого поверхностного слоя и представляют собой глинистый ил с невысоким ($\sim 10\%$) содержанием CaCO_3 и переменным, но невысоким содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ (0,2–0,95% $\text{C}_{\text{орг}}$). Концентрации восстановленной серы в осадках последних трех станций невелики и не поднимаются выше 0,25–0,27%. На ст. 1963 основной, в составе $\Sigma\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ является пиритная сера, что обычно для океанских восстановленных осадков. В противоположность этому в большинстве горизонтов осадков ст. 1960 и 1961 преобладает сера моносульфида железа (о чем подробно сказано в главе 6), и именно она определяет наблюдаемые колебания в содержании $\Sigma\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ по вертикали колонок.

В направлении из пелагических областей океана к берегам Индостана соединения восстановленной серы появляются в области распространения миопелагических глин (ст. 1954) под значительным слоем окисленных (~ 80 см) и восстановленных (40–50 см), но не содержащих восстановленной серы осадков. При приближении к берегам континента граница восстановленных осадков постепенно поднимается к поверхности дна, уменьшается мощность промежуточных восстановленных осадков, что видно на примере ст. 1956 и 1958. В прибрежных терригенных и биогенно-терригенных осадках, начиная со ст. 1963, окисленные осадки отсутствуют даже на поверхности дна и уже в самом верхнем слое наблюдается сульфатредуцирующий процесс.

С переходом от миопелагических к гемипелагическим осадкам (ст. 1956, 1958, 1959) производные сероводорода появляются все ближе к поверхности дна и содержание $\Sigma\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ возрастает. В нижних горизонтах колонок ст. 1956 и 1958 содержание $\Sigma\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ изменяется в пределах 0,1–0,3% и

Рис. 9.6. Распределение суммы восстановленных форм серы на профиле осадков в Аравийской части Индийского океана

1 — окисленные осадки; 2 — восстановленные осадки, $\Sigma\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ отсутствует; содержание $\Sigma\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$, %: 3 — $< 0,05$; 4 — 0,05–0,10; 5 — 0,1–0,3; 6 — $> 0,30$; 7 — границы окисленных и восстановленных осадков

появляются отдельные прослои с более высокой концентрацией ($> 0,3\%$). Однако распределение производных сероводорода неоднородно, так как наряду с высокими встречаются и резко пониженные концентрации в отдельных прослоях колонок ($< 0,05$ и $0,05-0,1\%$). Общую картину нарастания содержания ΣS_{H_2S} в осадках с приближением к берегам нарушают осадки ст. 1959, что связано с особенностями ее литологического состава.

В прибрежных терригенных осадках (см. рис. 9.6, ст. 1963, 1961, 1960) содержание ΣS_{H_2S} редко опускается ниже $0,05\%$, в основном наблюдаются концентрации $0,1-0,3\%$. Но даже в осадках прибрежных станций содержание восстановленной серы по вертикали не остается постоянным — на отдельных горизонтах появляются резкие понижения содержания ΣS_{H_2S} .

В основных чертах распределение восстановленной серы на Аравийском меридиональном профиле аналогично распределению, показанному выше для Тихого океана на разрезах из открытого океана к берегу (см. рис. 9.3—9.5). Отличием является низкая интенсивность процессов сульфатредукции в осадках Аравийского профиля, препятствующая накоплению высоких концентраций восстановленной серы.

Причиной этого является невысокое содержание $C_{орг}$ (не более 1%). Имеющиеся данные по величине E_{Pt} ($+200 \div -20$ мВ) в осадках и результаты изучения состава иловых вод профиля также свидетельствуют о сравнительно слабом течении диагенетических преобразований ОВ [192]. Сравнительная литологическая неоднородность и характер накопления ОВ осложняют равномерное распределение ΣS_{H_2S} по вертикали отдельных колонок профиля.

В последнее время получен дополнительный обширный материал по соединениям серы в осадках Индийского океана [193]. Дополняя имеющиеся данные, этот новый материал подтверждает основные закономерности, выявленные при изучении Аравийского профиля.

Атлантический профиль. Как это ни странно, менее всего изучены в отношении распределения восстановленной серы осадки открытой части Атлантического океана. Однако и здесь благодаря работе М. Хартмана с сотр. [116] имеются данные по распределению общей серы на профиле от берегов Северо-Западной Африки в открытую часть океана. На профиле из нескольких колонок выявляются те же основные черты распределения восстановленной серы, которые установлены в Тихом и Индийском океанах.

Подводя итоги изучению распределения восстановленной серы в океане на профилях осадков от берега в пелагиаль, следует подчеркнуть одну общую закономерность. Наибольшие концентрации серы во всех случаях наблюдаются в осадках шельфов и верхней части континентального склона в пределах зоны прибрежных терригенных, биогенно- и вулканогенно-терригенных осадков. В некоторых случаях высокие концентрации восстановленной серы обнаруживаются также в нижней части континентального склона и глубоководных желобах (Перуанский). Это в основном согласуется с закономерностями распределения ОВ, но заметно корректируется абсолютными скоростями осадконакопления. Значительное влияние на содержание восстановленной серы оказывают рельеф дна (на склонах), гранулометрия осадков, а также их вещественный состав. Вещественный состав (содержание в осадках $Fe_{реакц}$) имеет решающее значение для накопления восстановленной серы в отложениях, значительно обогащенных ОВ.

Роль абсолютных скоростей осадконакопления, важная, как показано выше, уже в процессах образования бактериального H_2S и формирования

ΣS_{H_2S} в осадках, становится решающей при определении основных зон захоронения восстановленной серы и ОВ в океане, т.е. при определении накопления абсолютных масс элементов в разных геоморфологических и литолого-фациальных зонах океана.

9.2.2. Накопление абсолютных масс серы

Метод абсолютных масс для изучения механизма осадкообразования предложен Н.М. Страховым в 1947г. [447]. В применении к осадкам Тихого океана для изучения механизма осадконакопления и распределения элементов он использован при обработке и интерпретации материалов первого трансокеанского литолого-геохимического профиля [107, 405]. Впоследствии Н.А. Лисицына и Г.Ю. Бутузова [454], располагая дополнительными данными, уточнили распределение абсолютных масс осадков на трансокеанском профиле. В расчетах распределения абсолютных масс серы в осадках профиля [406] мы пользовались этими последними данными. Результаты расчетов для идеального профиля осадков океана приведены в табл. 9.2. Расчет выполнен для изохроничного слоя осадков (100 тыс. лет). Интересующиеся деталями расчета найдут их в упомянутых выше работах.

На примере Японского профиля [405] установлено, что восстановлен-

Таблица 9.2

Содержание и абсолютные массы $S_{\text{общ}}$, ΣS_{H_2S} , Se и $C_{\text{орг}}$ в изохроничном слое осадков трансокеанского профиля в Тихом океане (по основным литолого-фациальным зонам осадков) [406]

Параметр	Iз	IIз	IIIз	IVAz	IVБ	IVAv	IIIв	IIв	Iв
Средневзвешенное содержание, %									
$C_{\text{орг}}$	1,02	1,00	0,56	0,33	0,18	0,33	0,53	1,51	4,35
$S_{\text{общ}}$	0,624	0,446	0,190	0,127	0,196	0,374	0,336	0,563	1,012
ΣS_{H_2S}	0,509	0,313	0,025	—	—	—	0,024	0,036	0,889
Se, 10^{-4} %	0,8	1,25	0,35	0,20	0,15	0,20	0,35	1,25	0,8
Абсолютные массы, г/см ²									
$C_{\text{орг}}$	3,43	2,58	1,08	0,18	0,02	0,06	0,48	1,98	20,39
$S_{\text{общ}}$	2,209	1,182	0,410	0,100	0,015	0,123	0,298	0,831	4,471
ΣS_{H_2S}	1,802	0,829	0,054	—	—	—	0,021	0,439	4,16
Se, мг/см ²	0,28	0,33	0,076	0,016	0,001	0,004	0,032	0,16	0,37
Приведенные абсолютные массы, %									
осадок	15,4	25,0	18,7	14,9	7,4	1,5	6,4	3,8	6,7
$C_{\text{орг}}$	16,2	26,2	10,2	3,7	2,3	0,7	2,3	6,2	32,1
$S_{\text{общ}}$	24,1	28,0	9,0	4,7	4,0	2,2	5,4	5,4	17,2
ΣS_{H_2S}	33,0	33,4	1,9	—	—	—	0,6	5,8	25,3
Se	18,3	46,7	9,9	4,5	1,6	0,4	3,5	7,0	8,1

Примечание. Зоны Iз, Iв — прибрежные вулкано- и биогенно-терригенные осадки соответственно западного и восточного окончаний профиля; IIз и IIв — гемипелагические осадки; IIIз и IIIв — пелагические глины переходного типа (миопелагические); IVAз и IVAв — пелагические глубоководные (красные) глины с примесью пепла; IVБ — пелагические глубоководные (красные) глины с цеолитами.

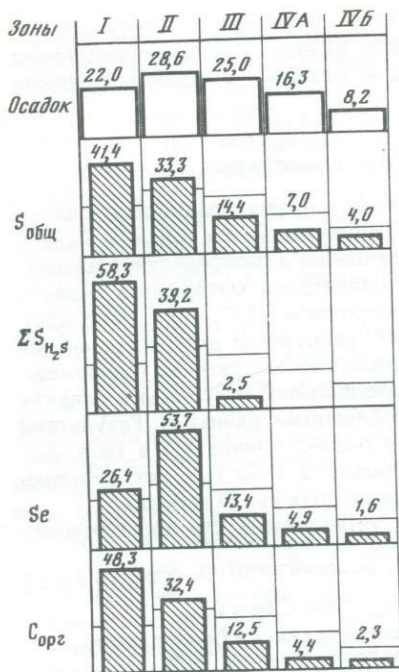


Рис. 9.7. Приведенные массы осадка, $C_{орг}$, $S_{общ}$, Se и ΣS_{H_2S} в синхроничном слое осадков трансокеанского профиля, % от общего

ная (и общая) сера по характеру распределения в осадках входит в группу ОВ (или биогенную группу). В эту группу включаются $C_{орг}$, $CaCO_3$, SiO_2 (аморфный), N, J, Se. Особенностью распределения этой группы в осадках океана является их преимущественная приуроченность к прибрежной и гемипелагической зонам океана и резкое убывание как абсолютных масс, так и концентраций в осадках пелагиали. Интенсивное накопление элементов этой группы у берегов связано с высокой биологической продуктивностью прибрежных вод, находящей отражение на океанском дне. В отличие от других компонентов этой группы, накопление которых в осадках происходит в седиментогенезе, обогащение прибрежных осадков соединениями восстановленной серы и селеном происходит за счет восстановительных диагенетических

процессов, протекающих в этих осадках, обогащенных ОВ. Помимо серы и селена, восстановленные осадки прибрежной и гемипелагической зон в некоторой степени диагенетически обогащаются молибденом, мышьяком (см. главу 6), а, возможно, и другими элементами.

Как видно из величин приведенных абсолютных масс (табл. 9.2), накопление всех биогенных элементов в зонах прибрежных и гемипелагических осадков трансокеанского профиля (зоны I и II на западе и востоке) в разной степени всегда превышает накопление осадков в целом.

Характер накопления биогенных элементов хорошо виден и из гистограммы (рис. 9.7). Эта гистограмма наглядно показывает изменение приведенных абсолютных масс для океана в целом. Видно, что более 80% ОВ накапливается в узкой полосе прибрежных и гемипелагических осадков океана, которая составляет только лишь 11% длины профиля. В указанных зонах накапливается около 75% общей серы и 80% селена. Еще более поразительные результаты получаются для восстановленной серы. В зоне прибрежных и гемипелагических осадков сохраняется 97,5% восстановленной серы, и только 2,5% ее приходится на осадки ложа океана в зоне распространения пелагических глин переходного типа. Основной зоной накопления и захоронения ΣS_{H_2S} является прибрежная; включающая осадки шельфов и верхней части континентальных склонов океанского дна.

Сравнивая полученные результаты по характеру распределения концентраций восстановленной серы и ее абсолютных масс в осадках океанов с результатами по морским бассейнам (см. подраздел 9.1), мы можем отметить три типа распределения содержания и абсолютных масс. В эпиконтинентальных мелководных бассейнах (Азовское море) распределение высоких содержаний и высоких абсолютных масс совпадает и приурочено

к центральным, наиболее глубоким частям бассейнов. В котловинных морях типа Черного моря максимальные концентрации и абсолютные массы пространственно разобщены: первые приурочены к глубоководной центральной части бассейна, тогда как абсолютные массы повышены в периферической части — на шельфе и у подножия материкового склона. Наконец, в океанах и концентрации, и абсолютные массы максимальны на периферии. Если рассматривать эти результаты с точки зрения оценки масштабов захоронения серы в осадках разных бассейнов, ведущим фактором является не содержание элемента в осадке, а абсолютная масса самого осадка. Во всех случаях именно зона максимального накопления основной массы осадка в целом определяет основную зону накопления восстановленной (и общей) серы.

9.3. Среднее содержание восстановленной серы и органического вещества в осадках основных геоморфологических зон океана

В таблице 9.3 использованы результаты более 1700 определений восстановленной серы с 386 станций, полученные в разное время различными авторами. В таблице не приведены (за исключением проб Черного моря) результаты единичных определений восстановленной серы в поверхностных горизонтах восстановленных осадков, имеющиеся в литературе, а также данные по верхним горизонтам колонок отложений, где величина ΣS_{H_2S} еще не стабилизировалась. Здесь использованы данные только по достаточно длинным колонкам осадков, в которых содержание восстановленной серы по вертикали стабилизировалось, что позволяет говорить о прекращении или значительном замедлении взаимодействия образовавшегося бактериального H_2S с реакционноспособным железом осадков. Таким образом, результаты, представленные в табл. 9.3, можно использовать для определения величины захоронения серы в осадках океана.

Данные табл. 9.3 показывают, что шельфовые осадки морей в среднем накапливают больше восстановленной серы (0,68%), чем аналогичные отложения открытого океана (0,45%). То же справедливо для осадков склонов и ложа морей (в таблице иногда без разделения указана "глубоководная часть") по сравнению с океаном; средние содержания восстановленной серы соответственно равны 0,55 и 0,35%. Следует заметить, что для данных, которыми мы оперируем, среднее содержание ОВ (по $C_{орг}$) в осадках шельфа открытого океана заметно выше (1,95%), чем для морских осадков (1,61%). Для осадков склонов и подножия средние содержания $C_{орг}$ в том и другом случае практически одинаковы (1,39 и 1,44%).

Основными причинами такого несоответствия в накоплении восстановленной серы по сравнению с накоплением ОВ является разница абсолютных скоростей осадконакопления на шельфах и склонах морей и открытого океана, а также более высокая (в среднем) концентрация $Fe_{реакц}$ в морских осадках. В морских условиях скорости осадконакопления значительно выше, что способствует более быстрому захоронению ОВ, быстрой смене аэробных условий распада на поверхности на аэробно-анаэробные в подповерхностных горизонтах и как следствие доступности для сульфат-редуцирующих организмов свежего ОВ, чем при более низких скоростях осадконакопления в условиях шельфа и склона открытого океана.

Подтверждением этого служат и величины отношения S/C. Как видно из табл. 9.3, отношение S/C изменяется в осадках в очень больших пределах — от 0,07 до 0,84, т.е. более чем на порядок. Нужно учитывать, что расчет отношения S/C в табл. 9.3 сделан по уже осредненным данным

Таблица 9.3

Среднее содержание общей восстановленной серы (ΣS_{H_2S}) и $C_{орг}$ в различных осадках

Местоположение осадков	Число станций	Число проб	Среднее содержание, %		S/C	Литература
			ΣS_{H_2S}	$C_{орг}$		
1	2	3	4	5	6	7
Бассейн Тихого океана						
Тасманово море, глубоководная часть	6	24	0,15	0,79	0,19	[371] *
Южно-Китайское море						
шельф	4	15	0,50	0,70	0,71	[81]
глубоководная часть	3	15	0,20	0,94	0,21	[81]
Японское море						
Уссурийский залив	5	25	0,66	1,14	0,58	См. *
глубоководная часть	1	36	0,8	0,95	0,84	[460]
Охотское море						
шельф	7	11	0,45	1,35	0,33	[271]
глубоководная часть	7	33	0,61	1,03	0,59	[271]
Берингово море, западная мелководная часть	2	10	0,34	0,88	0,39	[138]
Калифорнийский залив						
шельф	3	14	0,95	2,37	0,40	[145]
глубоководная часть	12	84	0,87	2,99	0,29	[145, 201, 460a]
Открытый океан, северо-западная часть						
шельф	2	10	0,45	1,08	0,42	[143, 370]
склон и подножие	11	56	0,39	1,02	0,38	[143, 370]
миопелагические глины	8	43	0,11	0,57	0,19	[143, 370]
Курило-Камчатский желоб	3	21	0,24	0,85	0,28	[370]
Японский желоб	1	7	0,30	1,17	0,26	[143]
Мексикано-Калифорнийский район						
Шельф	1	8	0,95	3,25	0,29	[145]
Калифорнийский склон	4	31	0,50	1,75	0,29	[200]
Мексиканский склон	7	38	0,59	1,74	0,34	[145]
миопелагические глины	1	3	0,05	0,75	0,07	[145]
Перуанский район						
шельф	1	11	0,72	3,10	0,23	[194, 372]
2	2	15	0,57	3,39	0,17	[442]
склон и подножие	7	47	0,76	4,21	0,18	[194, 372, 442]
миопелагические глины	2	24	0,13	1,06	0,12	[194, 372]
Перуанский желоб	2	24	1,03	2,49	0,41	[194, 372]
Район Галапагосских островов, миопелагические глины	5	18	0,07			[382]
Марианский желоб	1	7	0,16	0,52	0,31	[369]
Бассейн Индийского океана						
Сомалийская котловина	4	32	0,17	0,55	0,31	[133]
Материковый склон Кении	3	14	0,03	0,45	0,07	[133]
Район Мозамбика						
шельф	3	7	0,26	0,84	0,31	[193]
склон и подножие	12	56	0,14	0,80	0,18	[193]

Таблица 9.3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Аравийское море						
шельф у г. Бомбей	22	39	0,39	1,31	0,30	[459]
склон и подножие	11	72	0,19	0,71	0,27	[192]
миопелагические глины	2	13	0,09	0,45	0,20	[192]
Бенгальский залив (пелагическая часть)	7	49	0,02	0,62	0,03	[193]
Бассейн Атлантического океана						
Азовское море	3	13	0,80	0,92	0,87	[373]
Черное море (голоценовые осадки)						
шельф (кислородная зона)	20	33	0,70	1,54	0,45	[14, 260, 264]
склон и ложе (сероводородная зона)	97	138	1,10	2,63	0,42	[14, 260, 266, 373]
Средиземное море						
Алжиро-Прованский бассейн	12	40	0,06	0,34	0,18	См.*
Тирренское море	14	68	0,06	0,31	0,19	[131]*
Адриатическое море, восточная часть	2 7	11 60	0,08 (0,37)	0,42 0,87	0,19 0,43	См.* [268]*
Каспийское море	—	40	0,57	—	—	[237]
Балтийское море (голоценовые осадки)						
Кильская бухта	6	81	1,30	3,58	0,36	[184]
Рижский залив	1	7	1,15	2,68	0,43	[75]
Гданьский залив	5	14	1,10	3,69	0,30	[75]
Готландская впадина	8	46	1,87	3,74	0,50	[75, 270]
другие районы	4	19	1,20	3,37	0,37	[75]
Район Северо-Западной Африки (склон и подножие)	7	115	0,39	1,36	0,29	[115]
Мексиканский залив	3	24	0,25	0,49	0,51	461
Дельта Миссисипи	8	17	0,26	0,43	0,37	[168]
Побережье штата Коннектикут	12	37	1,00	1,95	0,51	[366]
Пролив Лонг-Айленд	5	72	0,78	1,78	0,44	[160 168 462]
Побережье штата Флорида	3	11	1,60	4,32	0,37	[168]
Северо-Восточное побережье Венесуэлы	3	7	0,16	—	—	[438]

Примечание. При работе над настоящей книгой собран большой фактический материал, опубликованный различными исследователями, по содержанию соединенный восстановленной серы в осадках морей и океанов. Ограниченный объем книги не позволяет привести первичный табличный материал, которым мы располагаем. По этой причине в таблице приводится усредненный фактический материал с указанием источников, числа станций и проб, по которым проведено усреднение.

* Литературный источник дополнен неопубликованными данными, полученными сотрудниками кабинета геохимии Института океанологии им. П.П. Ширшова.

Таблица 9.4

Среднее содержание ΣS_{H_2S} и $C_{орг}$ в осадках по геоморфологическим зонам океана

Геоморфологические зоны дна океана	Число станций	Число проб	Среднее содер- жание, %		S/C
			ΣS_{H_2S}	$C_{орг}$	
Шельф	131	531	0,66	1,74	0,38
Материковый склон и подножие	221	974	0,44	1,41	0,31
Глубоководные желоба	7	59	0,43	1,26	0,34
Ложе океана (окраина пелагиали)	29	182	0,09	0,71	0,13

для отдельных районов океана и геоморфологических зон, в отдельных пробах наблюдаются еще более значительные колебания.

Величина отношения S/C в осадках закономерно меняется; она различна для осадков шельфов морей и открытого океана, так же как и в осадках склона и подножия. Среднее отношение S/C для осадков шельфа морей равно 0,48, в открытом океане — 0,31, т.е. в 1,5 раза меньше. Для осадков склонов и ложа морей среднее отношение равно 0,39, а на склоне и его подножии в океане — 0,27 (в 1,4 раза меньше). Еще ниже среднее отношение S/C в осадках ложа океана, здесь оно равно 0,13 или почти в три раза ниже, чем в шельфовых осадках, и в два раза ниже, чем в осадках океанского материкового склона. Приведенный материал однозначно указывает, что при смещении от прибрежных районов океана в пелагические области не только уменьшается содержание ОВ в осадках, но при этом значительно снижается его восстановительный потенциал. Это можно видеть и из сопоставления данных табл. 9.3. Например, осадки шельфа, склона и подножия северо-западной части Тихого океана содержат 1,08 и 1,02% $C_{орг}$ и 0,45–0,39% ΣS_{H_2S} . Такое же содержание $C_{орг}$ наблюдается в глинах переходного типа Перуанского района океана (1,06%), но содержание восстановленной серы здесь только 0,13%. Основной причиной этого служит разность скоростей осадконакопления. Следствием же такой ситуации является наблюдаемый на графиках значительный разброс данных при сопоставлении содержаний $C_{орг}$ и ΣS_{H_2S} (см. рис. 7.3 и 7.4).

Непостоянство отношения S/C в осадках не позволяет использовать его для расчетов при определении содержания восстановленной серы в осадках по содержанию $C_{орг}$. Естественно, более правильным является прямое определение средних концентраций восстановленной серы в осадках основных геоморфологических зон океана и использование этих данных для расчета ежегодного потока серы в донные отложения океана.

На основании данных табл. 9.3 сделан расчет средних концентраций ΣS_{H_2S} и $C_{орг}$ в осадках основных геоморфологических зон дна Мирового океана. Результаты приведены в табл. 9.4. Из таблицы видно, что среднее содержание восстановленной серы закономерно уменьшается от осадков шельфа (0,66%) к осадкам окраин пелагиали на ложе океана (0,09%). Осадки материкового склона и его подножия содержат промежуточное, но более близкое к шельфовым количество восстановленной серы (0,44%). Осадки глубоководных желобов океана как по содержанию серы и $C_{орг}$, так и по величине отношения S/C сходны с осадками континентального склона. Причина этого — в специфике механизма осадконакопления в глубоководных желобах; основная масса осадков попадает сюда не в ходе медленного осаждения из наддонной воды, а в результате быстрого (в геологическом смысле — мгновенного) привноса с более или менее крутого склона за счет оползневых явлений.

ОСНОВНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ БАЛАНСА СЕРЫ В МИРОВОМ ОКЕАНЕ

Изучение закономерностей образования различных соединений серы, состава этих соединений и распределения их в осадках отдельных районов океана позволяет подойти к решению вопроса о масштабах процесса захоронения элемента в донных отложениях Мирового океана. Как и большинство химических элементов, сера участвует в глобальных геохимических круговоротах, в которых не последнюю роль играет растущее антропогенное воздействие. Сера в данном случае не является исключением, поскольку сжигание топлива (в основном угля) и переработка металлургического сырья привели к резкому увеличению выброса серы в атмосферу, интенсивное использование удобрений связано с внесением в почву все возрастающего количества серы.

В конечном счете благодаря атмосферному переносу и континентальным водотокам антропогенная сера поступает в океан.

В связи с этими факторами представляет интерес рассмотреть современный баланс серы в океане.

10.1. Поступление серы в океан

В океан поступает как природная сера, так и сера антропогенного происхождения. Основным источником поступления серы в моря и океан является водный сток рек (табл. 10.1). В составе жидкого стока в океан ежегодноносится 110,8 млн. т природной серы и 104 млн. т антропогенной в виде серы растворенных сульфатов (всего 214,8 млн. т). Природный поток серы сульфатов в речном стоке приведен по данным М. Мейбека [463] для среднего ионного состава речных вод ($8,25 \text{ мг/л SO}_4^{2-}$ природной серы) и величины водного стока в океан $40\,300 \text{ км}^3/\text{год}$ [468]. Независимо М.В. Ивановым получена близкая к указанной величина природного стока серы сульфатов с речными водами ($104,1 \text{ млн. т/год}$) [464]. Однако в оценках потока антропогенной серы сульфатов в Мировом речном стоке имеются значительные расхождения. Антропогенный привнос серы в речной сток складывается из антропогенной составляющей атмосферных осадков (47 млн. т/год), выпадающих в областях, имеющих сток в океан [465], из серы, вносимой в почву с удобрениями и вымываемой оттуда дренажными водами (28 млн. т/год), из серы, поступающей в речной сток со сточными водами промышленных предприятий (28 млн. т/год) и за счет сернокислотного выветривания сульфидов металлов, углей, самородной серы, наблюдаемом в горнодобывающих районах ($\sim 1 \text{ млн. т/год}$) [464].

Таким образом, в настоящее время с растворами речного стока в океан поступает примерно равное количество природной и антропогенной серы.

Подземный сток серы сульфатов в океан оценен величиной $9,2 \text{ млн. т/год}$ исходя из средних оценок подземного водного стока в $2\,300 \text{ км}^3/\text{год}$ и среднего содержания SO_4^{2-} 12 мг/л .

Расчеты А.Г. Рябошапко [465] по разности между выносом серы из атмосферы океана в континентальную атмосферу и обратным привносом показали, что океан ежегодно получает $94,5 \text{ млн. т}$ серы, в основном в виде сульфатов (в прибрежных районах частично в виде сульфитов). В этой массе 66 млн. т представлено серой антропогенного происхождения. Следует заметить, что в атмосферном привносе серы в океан учтены потоки, поступающие из наземных вулканов и эоловый перенос серы.

Поступление серы в океан

Источник поступления серы	Формы серы	Поток серы, млн. т/год	Литература
Речной сток			
жидкий	SO_4^{2-}	214,8 (104)	[463—465]
твердый	SO_4^{2-} , S^{2-} ?	9,3	[466]
Подземный сток	SO_4^{2-}	9,2	[464]
Из атмосферы (по разности между выносом и привносом с учетом наземного вулканизма и эолового переноса)	SO_4^{2-} , SO_2	94,5(66)	[465]
Подводный вулканизм (гидротермы)	S^{2-} , SO_4^{2-}	6,0	[467]
Абразия и экзарация берегов	SO_4^{2-} , S^{2-}	4,2	
Вулканоогенный материал	SO_4^{2-} , S^{2-}	1,2	[467]
Общий поток		339,2 (170)	

П р и м е ч а н и е. В скобках — в том числе антропогенная сера.

Оценка роли подводной гидротермальной деятельности (главным образом в областях рифтовых зон океана) в поставке серы в океан показывает, что в океан ежегодно поступает от 4,5 до 7,5 млн. т S в сульфидной и сульфитной формах [467].

Всего в растворенной форме в воду Мирового океана поступает 324,5 млн. т/год серы, главным образом в сульфатной форме. Из этого количества 170 млн. т представлено продуктами человеческой деятельности.

Помимо растворов, в океан поступает сера в составе твердой фазы осадочного материала. Привнос серы в составе твердого стока рек был первоначально оценен Р. Гаррелсом и Ф. Маккензи [469] величиной 4,8 млн. т/год. По оценкам В.В. Гордеева [466], содержание серы в речной взвеси изменяется от 0,05 до 0,3% на сухое вещество, что при твердом стоке 18,53 млрд. т/год дает при минимальной оценке поток серы в океан 9,3 млн. т/год. Видимо, эта величина близка к средней, поскольку концентрации серы 0,3% свойственны либо твердому стоку горных рек, несущему в своем составе сульфиды, либо быстрым водотокам аридных областей, содержащим сульфатные минералы (гипс, ангидрит). Оба случая нельзя считать типичными для всего стока в целом. Тем не менее Ж. Мартин и М. Мейбек [470] в качестве ориентировочной приводят величину потока серы в океан с речной взвесью 28 млн. т/год.

Сера в твердой фазе поступает в океан в составе продуктов абразии берегов и ледового стока. Эти составляющие были оценены А.Ю. Леин [467] соответственно в 2,1 и 4,8 млн. т/год исходя из среднего содержания серы в породах 0,21% и масс материала 1,0 и 2,3 млрд. т/год. Трудно сказать, насколько отвечает истине принятое среднее содержание серы в породах. Нам оно представляется в какой-то мере завышенным. В последующих расчетах мы принимаем более низкие значения масс осадочного материала, приносимого в результате этих процессов в океан (по А.П. Лисицыну [182]): абразия берегов — 0,5 млрд. т/год, ледниковый сток — 1,5 млрд. т. В результате получается поток серы в составе материала абразии берегов и экзарации в океан 4,2 млн. т/год.

Часть серы поступает в океан в составе вулканоогенного материала. Эта составляющая дает 1,2 млн. т/год [467].

Таким образом, в составе твердой фазы осадочного материала в океан ежегодно поступает 14,7 млн. т серы.

Все перечисленные выше потоки суммированы в табл. 10.1. Основная часть серы в виде сульфатов поступает в океан в составе различных растворов, главным источником последних являются растворы речного стока. Небольшое количество серы (~4% от общего прихода серы в океан) поступает в составе твердого материала. Значительную часть приходной составляющей представляет в настоящее время сера антропогенного происхождения (~50% от общего поступления в океан). Поток природной серы в океан в жидкой и твердой формах составляет в общем 169,2 млн. т/год. По прогнозным оценкам в ближайшие одно-два десятилетия антропогенный поток серы в океан должен существенно возрасти [464, 465].

10.2. Массы осадочного материала и закономерности его распределения на дне океана

Основное количество осадочного материала приносится в океан за счет взвешенного стока рек. В оценках массы ежегодного речного стока взвеси наблюдаются значительные расхождения (по данным различных авторов, от 12,7 до 51 млрд. т). Учетный сток взвесей для большинства крупных рек составляет 8,07 млрд. т/год [105, 182, 471]. Общее поступление взвешенных веществ оценивается разными величинами. В основу расчетов поступления в океаны осадочного материала (табл. 10.2) мы взяли данные А.П. Лисицына [182]. Из таблицы видно, что общее количество осадочного материала, ежегодно поступающего на дно океана, составляет ~27 млрд. т.

Т а б л и ц а 10.2

Поступление осадочного материала в океан, млрд. т/год [182]

Тип осадочного материала	Поступление
Терригенный материал	
взвешенный сток рек	18,5
ледниковый сток	1,5
золотый материал	1,6
абразия берегов	0,5
Итого	22,1
Биогенный материал	
карбонаты	1,4
кремнекислота	0,5
Итого	1,9
Вулканогенный материал	3
Космогенный материал	0,01—0,08
Всего	~27,0

Д.Е. Гершанович [120] оценивает массу осадочного материала, ежегодно поступающего на дно океанов, в 20 млрд. т (см. табл. 2.2). Эта величина близка к оценкам Н.М. Страхова [105], принимавшего, как и Г.В. Лопатин [471], взвешенный сток рек равным 12,7 млрд. т/год. Средний между названными величинами сток взвешенных наносов (15,7 млрд. т/год) приводится Алексеевым и Лисицыной [468]. Поскольку точнее оценить поступление осадочного материала в океан не представляется возможным,

Абсолютные массы терригенного и биогенного (карбонатного и кремнистого) материала в речном стоке и в пелагических осадках океанов [472]

Общий терригенный		Пелагические осадки			
Вид осадочного материала	осадочный материал	Атлантический океан	Тихий океан	Индийский океан	Мировой океан
Терригенный	22,1	0,642	0,784	0,304	1,730
	92,4	52,19	67,90	50,88	58,02
Биогенный	1,82	0,588	0,37	0,293	1,251
	7,6	47,8	32,08	49,11	41,98
карбонатный (CaCO ₃)	1,36	0,543	0,305	0,231	1,079
	5,7	44,14	26,46	38,74	36,22
кремнистый (SiO ₂ (аморфный))	0,46	0,045	0,065	0,062	0,172
	1,9	3,66	5,62	10,37	5,76
Итого	23,92	1,230	1,154	0,597	2,981
	100	99,99	99,98	99,99	100

Примечание. Над чертой — в млрд. т/год, под чертой — в %.

в последующих расчетах захоронения серы в осадках мы воспользуемся двумя крайними оценками масс (20 и 27 млрд. т/год), принимая их как минимальное и максимальное значения.

Основная масса осадочного материала, поступающего в Мировой океан с суши, отлагается в его периферической части. Наиболее высокие скорости осадконакопления отмечаются в приустьевых и дельтовых участках дна, в осадках внутренних и окраинных морей, на шельфе и материковом склоне открытого океана. Напротив, наиболее удаленные от берегов пелагические глубоководные осадки океанов характеризуются минимальными абсолютными скоростями осадконакопления. Наиболее низкие значения абсолютных скоростей осадкообразования наблюдаются в центральных частях глубоководных котловин Тихого океана [182, 197].

Разность абсолютных скоростей осадконакопления влечет за собой различие абсолютных масс осадочного материала, ежегодно попадающего на поверхность дна различных геоморфологических зон океана. Выполнены прямые подсчеты масс осадочного материала, ежегодно накапливающегося в пелагиали Мирового океана (табл. 10.3). По этим расчетам в пелагиали ежегодно осаждается 1,730 млрд. т терригенного и 1,251 млрд. т биогенного (в основном карбонатного) материала. В сумме это составляет ~ 3 млрд. т/год, или 11—15% от общей массы осадочного материала, поступающего в океан. Сравнительно близкую к этой оценке ежегодного осадконакопления на ложе океанов получил Д.Е. Гершанович (1,9 млрд. т). Таким образом, основная масса осадочного материала (85—90%) отлагается на дне в пределах шельфовой зоны и зоны материкового склона и его подножия.

Большую трудность представляет определение количественного распределения осадочного материала в области приконтинентального осадконакопления. В литературе практически отсутствуют оценки масс осадочного материала, накапливающегося в основных геоморфологических зонах этой области: на шельфе, материковом склоне и на его подножии. Воспользовавшись данными по содержанию и массам C_{org} в осадках, мы рассчитали массы самих осадков (см. табл. 2.2). Согласно полученным резуль-

татам, в приконтинентальной зоне основной областью осадконакопления является материковый склон и подножие, где на дно попадает ~75% всего океанского осадочного материала. В области шельфа масса осадков составляет 3,2 млрд. т, или 16% от общей массы осадочного материала. Такая количественная оценка в принципе согласуется с заключением А.П. Лисицына [182], согласно которому максимальные значения абсолютных масс осадков приходятся во всех климатических зонах не на шельф, а на нижнюю часть материковых склонов и отдельные депрессии шельфов.

Однако при расчетах выноса взвешенных веществ речными водами в моря и океаны необходимо учитывать процессы осаждения в устьевых участках, дельтах и эстуариях. Величину потерь взвешенного материала в устьевых участках рек, в зонах смешения речных и морских вод также очень трудно определить точно. Безусловно, что процессы в зонах смешения приводят к существенному уменьшению массы осадочного материала, выносимого в открытый океан. Б.А. Скопинцев и Т.П. Попова [473] ориентировочно оценивают эти потери в 25% от общей массы взвешенной речного стока. Данные И.В. Самойлова [474] показывают, однако, что потери взвешенных веществ в устьевых участках значительно выше; Н.М. Страховым [105] они оцениваются в 50–60%. Интенсивные исследования речного стока, процессов осадкообразования и геохимии в зонах смешения речных и морских вод, геофизические данные по мощности осадков в устьевых зонах и в конусах выноса, выполненные в последующие годы, полностью подтверждают сделанные ранее оценки. По последним оценкам А.П. Лисицына [475], в устьевых районах отлагается 50–70% осадочного материала, поставляемого реками.

Если учитывать потери взвесей в зонах смешения речных и морских вод, то доля осадочного материала, приносимого реками, в пределах шельфовой зоны должна быть выше чем 16%, которые получаются из данных Д.Е. Гершановича.

Учитывая сказанное, можно считать, что 50% осадочного материала, поступающего в океан, осаждаются в пределах шельфовой зоны. В этом случае окончательное распределение осадков по геоморфологическим зонам дна океана будет выглядеть следующим образом (в млрд. т/год):

Шельф (включая устьевые зоны, лагуны, лиманы)	10–13,5
Материковый склон и подножие (включая глубоководные желоба)	7–10,5
Ложе	3,0
Всего	20–27

10.3. Поток серы сульфатов из воды в донные отложения

Как показано в главе 3, сульфаты в донных отложениях океана присутствуют как в растворенном состоянии в составе иловой воды, так и в составе различных твердых компонентов осадка. Выше были описаны основные закономерности распределения серы сульфатов в иловых водах и показана изменчивость их содержания в зависимости от интенсивности процессов бактериального восстановления, связанного с анаэробным процессом разложения ОВ. Отмечалось важное, если не сказать определяющее, влияние абсолютных скоростей накопления осадков на этот процесс, на связанное с бактериальным восстановлением накопление соединений восстановленной серы и на характер изменения содержания сульфатов

в иловых водах. Описаны природа нахождения серы сульфатов в твердой фазе осадков и наблюдаемые изменения их содержания.

При определении потока серы сульфатов в донные осадки и массы захоранивающейся сульфатной серы необходимо, насколько это возможно, количественно оценить вклад каждой из указанной выше форм.

10.3.1. Сульфаты иловой воды

Практически постоянное количество сульфатов по разрезу иловых отложений наблюдается лишь в иловых водах пелагических красных глин океана, где общая соленость с колебаниями в пределах 3‰ сохраняется в значительной толще осадков. В ряде случаев отмечено небольшое понижение содержания сульфатов, что связано с извлечением их из иловой воды в глинистую фазу (без восстановления). Гораздо чаще наблюдается увеличение содержания сульфатов, выделяющихся в раствор при разрушении некоторых компонентов глин, а также за счет растворения небольшого количества остатков карбонатных скелетов организмов, достигающих дна. В известковых пелагических осадках увеличение содержания сульфатов в иловой воде происходит за счет выщелачивания карбонатного материала, который содержит заметное количество сульфатов (см. подраздел 3.1). Оценивая в целом распределение сульфатов в глинистых и карбонатных окисленных осадках ложа океана, можно без большой погрешности считать их содержание в иловой воде постоянным, а концентрацию серы сульфатов — равной содержанию в воде океана, т.е. 0,90 г/кг или 0,09%.

В донных осадках морей и в осадках приконтинентальной зоны океана с повышенным содержанием ОВ повсеместно происходят процессы бактериального восстановления сульфатов, что подразумевает их расход и как следствие уменьшение концентрации сульфатной серы в иловых водах.

Однако в реальных условиях даже интенсивный процесс сульфатредукции в осадках не всегда приводит к заметному уменьшению содержания сульфат-ионов в иловых водах (см. подраздел 3.1). В одних случаях можно наблюдать уменьшение содержания сульфатов до крайне низких значений (10–20 мг/л иловой воды) уже в пределах верхних 1–2 м толщи осадков (Черное, Балтийское моря, тихоокеанский склон Японии, Японский желоб и др.), в других — либо неизменность содержания, либо очень незначительное уменьшение концентрации (Средиземное, Южно-Китайское моря, Калифорнийский залив, Мексиканский и Перуанский склоны в Тихом океане и др.). Эти обстоятельства несколько затрудняют расчет потока сульфатов в донные отложения океана в составе захоранивающихся иловых вод из-за невозможности получить действительно среднюю концентрацию сульфатов в иловой воде осадков приконтинентальной зоны. В качестве средней концентрации $S_{\text{сульфат}}$ для иловых вод мы в последующих расчетах принимаем для осадков шельфа и материкового склона 0,045% (или 450 мг/кг), т.е. уменьшение исходной в 2 раза.

Помимо концентрации сульфатов, для балансовых расчетов необходимы массы самих иловых вод, ежегодно захоранивающихся в осадках. Эти величины можно рассчитать, зная массы сухого осадочного материала и закономерности изменения влажности донных отложений с глубиной. Последнее необходимо, чтобы учесть процессы постседиментационного уплотнения и естественного отداвливания иловых вод в наддонную воду.

Влажность донных отложений морей и океанов изменяется в достаточно широких пределах, а величина ее зависит от гранулометрического и вещественного состава осадков, скорости седиментации, возраста отложений, положения в колонке донных отложений и многих других факторов.

Ежегодный поток серы сульфатов в осадки океана
в составе захоранивающихся иловых вод

Геоморфологические зоны океана	Масса осадков, млрд.т (сухой вес)	Расчетная влажность, %	Масса иловой воды, млрд.т.	Содержание S _{сульфат} , %	Масса S _{сульфат} , млн.т
Шельф	10–13,5	30	4,3–5,8	0,045	1,94–2,61
Материковый склон и подножие	7–10,5	40	4,7–6,7	0,045	2,12–3,02
Ложе океана	3	50	3	0,09	2,7
Всего	20–27,0		12–15,5		6,76–8,33
Среднее					7,5

Общей закономерностью для всех типов осадков является увеличение влажности с ростом содержания пелитовой составляющей. При сходном гранулометрическом типе влажность убывает обычно от кремнистых осадков к терригенным, карбонатным и далее к пелагическим глубоководным глинам. Повышенные скорости седиментации и более высокое содержание ОВ являются причиной более высокой влажности осадков.

Уменьшение влажности донных отложений происходит наиболее резко в верхних горизонтах, затем в верхних метрах (примерно на 15%) и в верхних десятках метров (еще на 10–12%). При этом чем меньше влажность поверхностных осадков, тем медленнее она изменяется с глубиной. Изучение материалов глубоководного бурения позволило выявить общие закономерности уплотнения донных отложений морей и океанов. По убыванию скорости уплотнения можно наметить следующий ряд в осадках океана: карбонатные осадки зоны литорали и мелководного шельфа—приконтинентальные терригенные глинистые илы—приконтинентальные карбонатные илы—пелагические карбонатные илы—пелагические глинистые илы—радиоляриевые илы—диатомовые илы [476, 477].

На основании результатов определения влажности поверхностных осадков разных типов, а также данных по влажности осадков в кернах глубоководного бурения, обобщенных А.П. Лисицыным [182], мы для последующих балансовых расчетов принимаем следующие средние значения предельной минимальной влажности для осадков различных геоморфологических зон океана, %: осадки шельфа — 30; осадки материкового склона и его подножия — 40; осадки ложа океана — 50.

Приняв указанные исходные величины содержания серы сульфатов и влажности донных осадков, можно рассчитать ежегодный поток сульфатов из наддонной воды в осадки в составе растворов иловых вод (табл. 10.4).

Таким образом, в составе захоранивающихся иловых вод из наддонной воды океана в донные осадки ежегодно выводится в среднем 7,5 млн. т серы растворенных сульфатов (эта величина может колебаться — $\pm 10\%$ от средней).

Наибольшая погрешность в определении данной величины может вноситься при выборе модели седиментации в приконтинентальной зоне осадкообразования. Если пересчитать поток сульфатов иловых вод исходя из модели Д.Е. Гершановича (см. табл. 2.2), т.е. принять, что только 16% осадочного материала отлагается на шельфе, а 74,5% — в области материко-

вого склона и его подножия, то мы получим поток серы сульфатов с иловыми водами, равный 7,5—9,5 млн. т/год (среднее 8,5). Другими словами, даже при изменении модели приконтинентального осадконакопления поток серы сульфатов в осадки с иловыми водами изменяется мало.

Результат практически не изменится, если взять другие (более низкие) величины предельной минимальной влажности захоранивающихся осадков. Приняв значения влажности для осадков шельфа 20%, а для материкового склона 30%, мы получим поток серы сульфатов 5,2—6,1 млн.т/год (или в среднем ~5,7 млн.т/год). Уменьшение предельной влажности приводит, естественно, к уменьшению потока в донные осадки.

Приведенные примеры возможного изменения величины потоков серы сульфатов в донные отложения показывают, что определенные погрешности вносятся всеми составляющими балансовых расчетов. Это еще раз свидетельствует о приблизительности получаемых значений потоков океанского (и глобального) циклов серы (а также и других элементов).

10.3.2. Сульфаты в твердой фазе осадков

Сера сульфатов входит в состав твердой фазы различных осадков и в таком виде выводится из воды и захоранивается в донных отложениях (см. подраздел 3.5).

Носителем некоторого количества сульфатов являются скелеты организмов, где сера присутствует в виде CaSO_4 в составе карбоната кальция. Содержание серы в биогенном карбонате изменяется от 0,025 до 0,35% (см. табл. 3.3). Среднее содержание серы в скелетах известковых организмов составляет 0,10%. Поскольку это значение получено с учетом данных по содержанию серы сульфатов в организмах, включая бассейны с пониженной соленостью, то его можно считать скорее заниженным, чем завышенным.

Ежегодно в осадках океана отлагается 1,4 млрд.т карбонатов (см. табл. 10.2). Отсюда ежегодное захоронение серы сульфатов в составе скелетов известковых организмов в осадках океана составит 1,4 млн. т. Большая часть биогенных карбонатов поступает на дно ложа океана в пелагиали — 1,08 млрд.т/год (см. табл. 10.3) и только 0,32 млрд.т/год осаждается в приконтинентальной зоне океана. Также распределяются и потоки серы сульфатов в составе известковых организмов: 1,1 млн.т/год поступает в осадки ложа океана и 0,3 млн.т/год — в осадки шельфа и континентального склона.

Заметное количество серы сульфатов находится в составе твердой фазы глинистых осадков. Природа связи сульфатов с твердой фазой некарбонатных осадков обсуждена выше (см. подраздел 3.5). Содержание сульфатов в твердой фазе глинистых осадков может достигать 0,16—0,17%, в карбонатно-глинистых — поднимается до 0,26%, а в среднем по всем определениям для осадков морей и океанов составляет 0,06% (см. табл. 3.2). Поток серы сульфатов в составе некарбонатной составляющей осадков оценивается исходя из этого среднего содержания и массы бескарбонатного осадочного материала, ежегодно накапливающегося на дне (18,6—25,6 млрд.т/год). Отсюда ежегодный поток серы сульфатов составляет 11,2—15,4 млн.т (в среднем 13,3 млн.т).

Часть серы сульфата твердой фазы донных отложений заключена в барите (BaSO_4). Хотя океанская вода не насыщена баритом, в воде и иловых водах могут создаваться условия локального пересыщения, приводящие к образованию аутигенного барита в осадках. К настоящему времени пря-

мых определений серы, связанной в осадках в виде барита, нет. Поэтому имеется возможность лишь приблизительным расчетом получить значения концентрации серы барита в осадках различных литолого-фациальных зон океана. Среднее содержание серы барита в терригенных осадках оценивается величиной 0,03% (см. табл. 3.4). Это значение может быть принято при расчетах потока для осадков шельфа и материкового склона. Для пелагических осадков ложа океана средняя концентрация серы барита может быть рассчитана, если воспользоваться данными той же таблицы и известным соотношением Свердрупа для пелагических отложений океана (карбонатные отложения: пелагические глины: диатомовые илы = 47,7:38,1:14,2). В таком случае для осадков ложа океана значение средней концентрации серы барита равно

$$\frac{0,011 \cdot 47,7}{100} + \frac{0,030 \cdot 38,1}{100} + \frac{0,052 \cdot 14,2}{100} = 0,024\%.$$

Принимаем для осадков ложа океана содержание серы барита 0,02%.

Таким образом, ежегодный поток серы сульфатов в виде барита в осадки океана следующий (млн.т): на шельфе — 3,0—4,05, материковом склоне и его подножии — 2,1—3,0, в пределах ложа — 0,6. В целом для осадков Мирового океана это составляет 5,7—7,7 млн.т/год, или в среднем 6,7 млн.т/год.

Следует заметить, что данные по этой составляющей баланса океанской серы несколько противоречивы. С одной стороны, принимаемое нами среднее содержание серы барита в осадках Мирового океана (0,02—0,03%) соответствует концентрации бария 0,08—0,12%, что близко к величине кларка бария в осадочных породах [4]. Такая величина среднего содержания отвечает при минимальном указанном содержании ежегодному захоронению бария в осадках в количестве 16—20 млн.т. Эта цифра должна быть еще увеличена, так как не весь барий в осадках находится в составе барита (см. подраздел 3.5). С другой стороны, ежегодное поступление бария в океан с терригенным речным стоком оценивается величиной 7,75 млн.т (0,7 млн.т/год растворенного + 7,05 млн.т в составе речных взвесей) [478]. Какое-то количество поступает в океан за счет гидротерм на срединно-океанских хребтах и из других вулканических источников на дне. Об этом свидетельствует значительное обогащение барием металлоносных осадков Восточно-Тихоокеанского поднятия (см. рис. 3.17). Однако расчеты Ю.А. Богданова и др. [479] показывают, что гидротермальные источники бария даже в Тихом океане имеют второстепенную роль. Если принять, что весь ежегодно поступающий в океан барий (~8 млн.т) осаждается на дно в виде $BaSO_4$, то в этом случае накопление серы барита максимально может составить величину ~1,9 млн.т/год.

Отложение в осадки серы сульфатов в виде сульфата кальция (гипса или ангидрита) мы в глобальном океанском балансе не учитываем, хотя оно может быть весьма существенным по массе выводимой из воды океана серы (см. подраздел 3.5).

10.3.3. Суммарный поток серы сульфатов из воды в осадки

Ежегодный общий поток серы сульфатов в донные осадки океана получается суммированием отдельных потоков серы как в составе иловых вод, так и в составе твердой фазы. В целом для Мирового океана суммарный поток сульфатов приведен в табл. 10.5.

Суммарный ежегодный поток серы сульфатов в донные осадки океана

Формы серы сульфатов в осадках	Масса $S_{\text{сульфат}}$, млн.т/год	
	интервал	среднее
В составе иловой воды	6,8—8,3	7,5
В составе твердой фазы глинистых осадков	11,2—15,4	13,3
В составе биогенного карбоната	1,4	1,4
В виде барита	5,7—7,7 (1,9)	6,7 (1,9)
В с е г о	25,1—32,8 (21,3—27,0)	28,9 (24,1)

Примечание. Здесь и в табл. 10.6 в скобках приведены результаты расчета потока серы барита по поступлению бария в океан.

По основным зонам осадконакопления в океане поток сульфатов в донные отложения распределяются следующим образом (табл. 10.6).

Данные табл. 10.5 показывают, что суммарный поток сульфатов из воды океана в донные осадки составляет 28,9 млн.т/год с возможными колебаниями от 25 до 33 млн.т/год. При другом варианте расчета потока серы, уходящего в осадки в составе аутигенного барита, получается более низкая величина общего потока серы сульфатов (24,1 млн.т/год). Как бы то ни было, основным поставщиком $S_{\text{сульфат}}$ является твердая фаза глинистых осадков, содержащая почти половину сульфатной серы. На втором месте по значению стоят растворенные сульфаты иловых вод.

По данным табл. 10.6 можно получить средние значения содержания $S_{\text{сульфат}}$ в осадках. Расчет показывает, что оно непостоянно в осадках разных геоморфологических зон океана. Для осадков шельфа средняя концентрация $S_{\text{сульфат}}$ составляет 0,111%, для континентального склона — 0,120, для ложа океана — 0,187%. Интересно сравнить эти расчетные цифры с полученными экспериментально (но только для верхнего (3—5 м) слоя осадков). По нашим данным [406], для тихоокеанского профиля содержание $S_{\text{сульфат}}$ в осадках ложа океана изменяется в разных литолого-фациальных типах от 0,124 до 0,374% и в среднем равно 0,193%. В этом случае мы имеем идеальную сходимость с расчетом. В осадках приконтинентальной области измеренное содержание $S_{\text{сульфат}}$ колеблется от 0,113 до 0,312% и в среднем составляет 0,17%. Более низкие значения, полученные расчетом (0,11—0,12%), объясняются меньшими значениями влажности осадков, содержания $S_{\text{сульфат}}$ в иловой воде, принятых при расчете.

Следует заметить, что недавно полученные данные по содержанию серы в железо-марганцевых конкрециях и окисленных осадках центральной части Тихого океана от атолла Уэйк до о-ва Таити показали, что содержание $S_{\text{сульфат}}$ в верхнем слое осадков колеблется от 0,16 до 0,51%, составляя в среднем 0,33% [480, 481]. Это выше значений, экспериментально полученных нами.

Результаты, приведенные в табл. 10.6, показывают, что основная масса сульфатной серы захоранивается в осадках приконтинентальной зоны океана — главной зоны осадконакопления. Следует, однако, отметить, что в пелагических осадках ложа океана поток сульфатов составляет ~20% от общего, в то время как масса осадков, осаждающаяся в этой зоне, — 11—15% от общей. Наблюдаемый, хотя и небольшой, сдвиг потока сульфатов в пелагическую зону происходит за счет сульфатов иловых вод (повышенная влажность и более высокие концентрации сульфатов) и за счет сульфа-

Распределение потока серы сульфатов (млн.т/год) в осадки по геоморфологическим зонам дна океана

Формы серы сульфатов в осадках	Геоморфологические зоны океана			Всего по океану
	шельф	материковый склон	ложе	
Иловая вода	1,9–2,6	2,1–3,0	2,7	6,7–8,3
Твердая фаза				
глинистые осадки	5,9–7,9	4,1–6,3	1,2	11,2–15,4
биогенный карбонат	0,2	0,12	1,08	1,4
в виде барита	3,0–4,1 (0,95)	2,1–3,0 (0,75)	0,6 (0,2)	5,7–7,7 (1,9)
Всего:				
пределы	11,0–14,8 (9,0–11,6)	8,2–12,4 (7,1–10,2)		25,0–32,8 (21,3–27,0)
среднее	12,9 (10,3)	10,4 (8,6)	5,58 (5,2)	28,9 (24,1)

тов в биогенном карбонате (основная масса биогенного карбоната осаждаётся в пелагиали). Спецификой пелагических осадков ложа океана является тот факт, что только здесь растворенные сульфаты иловой воды слегка преобладают над сульфатами твердой фазы. В осадках шельфа и материкового склона, наоборот, основной поток сульфатов представлен твердой фазой, значительно преобладающей над растворами.

Общий поток серы сульфатов в донные осадки составляет только около десятой части поступления серы в океан (см. табл. 10.1 и 10.5). Это неудивительно, так как в предыдущих главах неоднократно отмечалось, что в приконтинентальной зоне основная масса серы представлена восстановленными формами — производными бактериального сероводорода.

10.4. Ежегодное накопление восстановленной серы в осадках

Основные закономерности образования соединений восстановленной серы — производной бактериального сероводорода — и распределения ее в осадках океанов и морей, установленные в предыдущих главах, и сравнительно большой фактический материал, которым мы располагаем в настоящее время, позволяют подойти к вопросу оценки потока восстановленной серы в донные отложения.

Существует в настоящее время несколько методических подходов к оценке этого потока. Один из возможных вариантов расчета был использован нами при создании океанской части глобального биогеохимического цикла серы [298]. При этом использованы данные по достаточно хорошей корреляции между концентрациями $C_{орг}$ и ΣS_{H_2S} в осадках различных регионов океана (см. подраздел 7.3) и среднее отношение $\Sigma S_{H_2S}/C_{орг}$ для различных типов восстановленных осадков, равное 0,36. В основу оценки потока затем были положены средние данные по содержанию $C_{орг}$ для осадков шельфа, материкового склона и ложа океана (табл. 2.2) и рассчитаны средние концентрации восстановленной серы для основных геоморфологических зон Мирового океана. Для осадков шельфа средняя концентрация ΣS_{H_2S} была принята 0,25%, для материкового склона и

Ежегодное накопление бактериальной восстановленной серы ΣS_{H_2S} в осадках Мирового океана [298]

Геоморфологические зоны дна океана	Площадь, млн.км ²	Масса осадков, млрд.т/год	Среднее содержание, %		Поток в осадки ΣS_{H_2S} млн.т/год
			$C_{орг}$	$\Sigma S_{H_2S}^*$	
Шельф	26,7	3,2—4,3	0,7	0,25	8,0—10,8
Материковый склон и подножие	76,5	14,9—20,1	1,3	0,50	74,5—100,5
Ложе	257,0	1,9—2,6	0,3	0	—
Всего		20—27			82,5—111,3
Среднее					96,9

* Оценка средних концентраций ΣS_{H_2S} по среднему содержанию $C_{орг}$.

подножия — 0,50%. Предположено, что осадки ложа океана с концентрацией $C_{орг} < 0,3\%$ не содержат восстановленной серы.

Расчет сделан для масс осадочного материала (20—27 млрд.т), поступающего ежегодно в океан. Результаты расчета приведены в табл. 10.7.

Как видно из таблицы, поток восстановленной серы в осадки составляет в среднем 96,9 млн.т/год (колебания в зависимости от массы осадочного материала в пределах от 82,5 до 113 млн.т/год). При таком способе расчета получается, что ~90% наколения восстановленной серы приходится на область материкового склона и его подножия, остальное количество ежегодно захоранивается в осадках шельфа.

Недавно, пользуясь сходным методом, Р. Бернер [168] произвел расчет потока пиритной серы (что очень близко, как показано выше, к значению ΣS_{H_2S}). Он использовал среднее отношение $C/S = 2,8$ (что соответствует нашему $S/C = 0,36$) и среднюю концентрацию $C_{орг}$ в приконтинентальной зоне осадконакопления, равную 0,7%. По его данным, ежегодный поток серы в виде пирита в осадки океана равен 38 млн.т/год. Хотя полученная Р. Бернером величина потока восстановленной серы в осадки одного порядка с приводимой нами, однако она в 2 раза меньше. При расчете потока серы (вернее, при расчете захоронения $ОВ$ в осадках) он принимает ежегодную массу осадков океана 18 млрд.т, что также близко к нашей минимальной оценке.

Основная причина расхождения величины потока восстановленной серы, по нашим данным и данным Р. Бернера, заключена в занижении им среднего содержания $C_{орг}$ в осадках приконтинентальной зоны, и вследствие этого получаются более низкие содержания $S_{пирит}$ в этих осадках (0,21%).

Несмотря на достаточно высокие величины коэффициента корреляции между содержаниями $C_{орг}$ и ΣS_{H_2S} , на графиках наблюдается значительный разброс точек, что приводит, естественно, к непостоянству отношения C/S (или S/C) в осадках разных регионов и разных литолого-фациальных типов. Так, по данным Р. Бернера, даже для ограниченного числа определений (25 станций) колебания величины C/S составляют от 1,4 до 4,7 (что соответствует изменениям отношения S/C от 0,21 до 0,71). Кстати, следует отметить, что среднее содержание $S_{пирит}$ в пробах осадков, используемых Р. Бернером, составляет 0,79%, что много выше среднего содержания (0,21%), принятого им [168]. Видимо, указанные расхождения и несоответствия неизбежны при проведении расчетов на ограниченном материале.

Ежегодное захоронение восстановленной серы — производной бактериального сероводорода

Геоморфологические зоны дна океана	Масса осадков, млрд.т	Среднее содержание ΣS_{H_2S} , %	Поток серы в осадки, млн.т/год
Шельф (включая устьевые зоны, лагуны, лиманы)	10—13,5	0,66	66—89,1
Материковый склон и подножие (включая глубоководные желоба)	7—10,5	0,44	30,8—46,2
Ложе океана (окраины пелагиали)	2,4*	0,09	2,2
В с е г о	19,4—26,4		99,0—137,5
С р е д н е е			118,3

* Принято, что восстановительный процесс идет в 80% (по массе) осадков ложа океана; 20% осадков пелагиали полностью окислены (0,6 млрд.т/год).

В данной работе собран и приведен значительно больший фактический материал по распределению восстановленной серы в осадках морей и океанов. На этом основании появилась возможность получения более достоверных средних значений концентраций восстановленной серы в осадках различных зон океана и более корректного, более близкого к действительности, определения потока восстановленной серы в осадках.

Имеющиеся осредненные данные по содержанию ΣS_{H_2S} и $C_{орг}$ в различных осадках Мирового океана приведены в табл. 9.4.

Основываясь на среднем содержании восстановленной серы в осадках разных геоморфологических зон дна Мирового океана и зная массы осадков, ежегодно поступающих в эти зоны, можно вычислить ежегодный поток серы в осадки океана (табл. 10.8).

Данные табл. 10.8 показывают, что основной поток сульфатов наддонной воды, трансформированных в восстановленную серу сульфатвосстанавливающими бактериями, уходит в донные отложения океана в зоне шельфа. Он составляет примерно две трети общего потока. Причиной этого является наибольшая масса отлагающихся здесь осадков и повышенное среднее содержание восстановленной серы.

За пределами приконтинентальной области осадконакопления в осадках ложа океана захоранивается ежегодно только 2,2 млн.т восстановленной серы, или ~2% от общего потока. При расчете этой величины нами сделано допущение, что восстановительным сульфатредуцирующим процессом захвачены 80% (по массе) осадков ложа океана, располагающихся по периферии пелагиали и примыкающих к приконтинентальной зоне. Принято, что остальные 20% осадков (или 0,6 млрд.т/год) — собственно пелагические осадки, которые либо полностью лишены восстановительного процесса в толще, либо имеют глеевый (бессульфидный) характер восстановительного диагенеза. Определить точные массы пелагических осадков океана, несущих в своем составе восстановленную серу, в настоящее время не представляется возможным. Попытки такого рода делались нами при решении вопроса объема и массы осадков рудных полей железо-марганцевых конкреций океана и баланса марганца в океанском осадочном цикле [482]. Следует заметить, что увеличение или уменьшение массы содержащих сульфиды осадков в пелагиали океана практически не скажется на общем потоке восстановленной серы в осадки.

Если принять другой характер размещения осадков в приконтинентальной зоне океана, например взять за основу схему Д.Е. Гершановича [120] (см. табл. 2.2), согласно которой основная масса осадков накапливается в области континентального склона и его подножия, то, приняв средние содержания восстановленной серы, приведенные в табл. 9.4, мы получим более низкий поток восстановленной серы в донные отложения. В таком случае массы ежегодно захораниваемой восстановленной серы для масс осадков 20 и 27 млрд.т/год составят соответственно 88,1 и 118,7 млн.т S/год, или в среднем 103,4 млн.т S/год.

Из рассуждений, изложенных выше, следует вывод, что любая схема распределения массы осадочного материала в пределах приконтинентальной зоны осадконакопления является в настоящее время результатом "волевых" решений, так как отсутствует достаточное количество данных для ее обоснования. Поэтому можно выполнить еще один вариант расчета потока восстановленной серы в осадки океана, взяв массу осадков приконтинентальной зоны в целом (без деления на шельф и материковый склон) и вычислив по данным табл. 9.3 среднее содержание ΣS_{H_2S} для этой зоны в целом. Среднее содержание ΣS_{H_2S} для всей приконтинентальной зоны составляет 0,53%. В таком варианте расчета ежегодный поток восстановленной серы в осадки океана в среднем равен 110,9 млн.т и может изменяться в пределах от 92,3 до 129,4 млн.т/год.

По трем вариантам расчета потока восстановленной серы в отложения океана, выполненного на основе средних концентраций ее в осадках, получаются в общем очень сходные результаты: 118,3, 103,4 и 110,9 млн. т/год. Расхождения между крайними значениями потока менее 15 отн.%. Эти данные принципиально не отличаются от значения, полученного нами ранее (см. табл. 10.7), выполненного по захоронению ОВ в осадках океана — 96,9 млн. т/год. И все-таки мы должны отдать предпочтение данным, полученным прямым путем по содержанию серы в осадках.

10.5. Суммарный поток общей серы в осадки и элементы баланса ее в Мировом океане

Поток общей серы (восстановленной и сульфатной) в донные отложения океана можно получить суммированием данных табл. 10.5 и 10.8. В результате получается, что ежегодно из водной толщи океана в донные осадки уходит ~147 млн.т серы сульфатов с пределами колебаний от 124 до 170 млн.т/год (табл. 10.9). Основная масса серы (до 80% от общего потока) представляет собой восстановленную серу — производную бактериального сероводорода.

В процессе захоронения серы в донных отложениях геоморфологические зоны океана играют разную роль. В табл. 10.10 приведены потоки серы в осадки по основным зонам осадконакопления. Накопление серы в осадках современного океана неравномерно по содержанию и различно по соотношению сульфатной и сульфидной серы в разных геоморфологических зонах дна.

Рассматривая в целом накопление серы сульфатов в осадках, следует отметить, что ее распределение ближе всего отвечает распределению масс осадочного материала. Однако наблюдается некоторый небольшой сдвиг в пелагическом направлении (19,4% массы $S_{\text{сульфат}}$ в осадках ложа по сравнению с 11—15% массы осадочного материала). Этот сдвиг достигается главным образом за счет сульфатов иловой воды и объясняется наимень-

Таблица 10.9

Ежегодное общее накопление серы в осадках Мирового океана, млн.т/год

Формы серы	Масса серы	
	интервал	среднее
Восстановленная сера	99,0—137,5	118,3
Сульфатная сера		
в составе твердой фазы	18,3—24,5	21,4
в составе иловой воды	6,8—8,3	7,5
В с е г о	124,1— 170,3	147,2

шим градиентом уменьшения влажности осадков и нормальным (0,09% $S_{\text{сульфат}}$) содержанием в иловой воде осадков ложа океана. Напротив, в осадках приконтинентальной зоны, имеющих меньшую влажность, содержание сульфатов в иловой воде уменьшено за счет их восстановления. Основная масса осадков ложа океана, помимо сульфатов, содержит также восстановленную серу. Как мы приняли выше, в пределах ложа выделяются крайне пелагические области, осадки которых имеют окислительные условия на всю исследованную толщу, полностью лишены восстановительных процессов и содержат серу только в виде сульфата. Масса окисленных осадков невелика (0,6 млрд.т/год), а количество серы в виде сульфатов иловой воды и твердой фазы, здесь захоранивающейся, составляет в сумме ~1,1 млн.т/год. Основная масса восстановленной серы в осадках океана захоранивается в зоне шельфа. Здесь поток восстановленной серы (~78 млн.т/год) составляет около двух третей общего потока в осадки Мирового океана. По сравнению с распределением осадочных масс у восстановленной серы наблюдается существенный сдвиг в сторону осадков шельфа (65,6% ΣS_{H_2S} против 50% осадочного материала) и значительное обеднение осадков ложа океана. Характер накопления восстановленной серы в отдельных геоморфологических зонах дна океана ближе всего к характеру накопления в осадках ОВ.

Поскольку в балансе накопления общей серы масса восстановленной серы в 4 раза превышает массу серы сульфатов, характер распределения общей серы в осадках океана определяется восстановленной серой и практически соответствует распределению ОВ. Таким образом, другим, фактически независимым методом подтверждается отнесение серы по механизму распределения в осадках океана к группе органического вещества, что было установлено ранее при изучении механизма распределения элементов в океанском осадкообразовании, выполненном на примере трансокеанского профиля в Тихом океане [135, 405, 406].

Последняя графа табл. 10.10 показывает, что среднее отношение восстановленной серы и серы сульфатов в осадках разных геоморфологических зон не остается постоянным, а изменяется от 5,1 в шельфовых осадках до 0,4 в осадках ложа океана. Последняя цифра фактически имеет формальный характер. Для осадков периферических областей ложа, где идет слабый процесс сульфатредукции, отношение $\Sigma S_{H_2S} / S_{\text{сульфат}}$ в действительности ~0,5, а в полностью окисленных осадках сера находится только в форме сульфатов.

В настоящее время в океан поступает в различных формах 339,2 млн.т S ежегодно (см. табл. 10.1). Это количество представлено потоками в

Ежегодное накопление общей серы и $S_{\text{орг}}$ в осадках Мирового океана (по геоморфологическим зонам)

Геоморфологические зоны дна океана	Площадь		Масса осадков		$S_{\text{орг}}$		$S_{\text{сульфат}}$		
	км ² · 10 ⁶	%	т · 10 ⁹	%	т · 10 ⁶	%	т · 10 ⁶		%
							интервал	среднее	
Шельф (включая устьевые зоны, лагуны, лиманы)	26,7	7,4	10–13,5	50	204,5	59,1	11,1–14,8	12,9	44,6
Материковый склон и под- ножие (включая глубоко- водные желоба)	76,5	21,2	7–10,5	35–39	123,4	35,5	8,4–12,4	10,4	36,0
Ложе	257,0	71,2	3	15–11	18,6	5,3	5,6	5,6	19,4
Всего	360,2	100	20–27	100	346,5	100	25,1–32,8	28,9	100

Таблица 10.10 (окончание)

Геоморфологические зоны дна океана	$\Sigma S_{\text{H}_2\text{S}}$			$S_{\text{общая}}$			$\Sigma S_{\text{H}_2\text{S}}/S_{\text{сульфат}}$
	т · 10 ⁶		%	т · 10 ⁶		%	
	интервал	среднее		интервал	среднее		
Шельф (включая устьевые зоны, лагуны, лиманы)	66,0–89,1	77,6	65,6	77,1–103,9	90,5	61,8	5,1
Материковый склон и под- ножие (включая глубоко- водные желоба)	30,8–46,2	38,5	32,5	39,2–58,6	48,9	32,9	3,7
Ложе	2,2	2,2	1,9	7,8	7,8	5,3	0,4
Всего	99,0–137,5	118,3	100	124,1–170,3	147,2	100	4,1

океан природной (169,6 млн.т/год) и антропогенной (170 млн.т/год) серы. Сравнение этих потоков с данными табл. 10.9 и 10.10 показывает, что в настоящее время баланс Мирового океана по сере в значительной мере нарушен. Ежегодное захоронение соединений серы в осадках Мирового океана примерно компенсирует поступление в океан потока природной серы (соответственно 147,2 и 169,6 млн.т/год).

Поток серы антропогенного происхождения, имеющий тенденцию к увеличению в ближайшем будущем, не компенсируется выведением в донные осадки и увеличивает массу серы сульфатов в воде Мирового океана. Если учесть ненасыщенность воды океана сульфатами (по отношению к растворимости CaSO_4) и огромные запасы серы сульфата в воде океана ($1,3 \cdot 10^9$ млн.т), ежегодная добавка 170 млн.т серы для воды океана в целом в обозримом будущем не может оказать какого-либо заметного воздействия ни на концентрацию серы сульфатов, ни на свойства океанской воды. Однако при этом следует иметь в виду, что антропогенный поток поступает главным образом в прибрежные приустьевые районы, запасы воды и серы сульфатов в которых не так безграничны, как в океане в целом. Возможные последствия локального обогащения воды серой сульфатов в приустьевых зонах, лагунах и эстуариях океана предугадать значительно труднее.

10.6. Скорость захоронения органического вещества в осадках океана и расход его на процессы анаэробного диагенеза

Большая часть фактического материала по геохимии серы в осадках, использованного в настоящей работе, содержит данные по распределению ОВ. Данные табл. 9.3 представляют средние содержания $C_{\text{орг}}$ в осадках по колонкам, взятые ниже горизонта стабилизации величины $\Sigma S_{\text{H}_2\text{S}}$, т.е. в идеальной колонке они асимптотически приближаются к нижнему пределу, выражаемому содержанием остаточного $C_{\text{орг}}$. Другими словами, они достаточно близко отвечают содержанию ОВ, захороняемому в осадках. Причиной асимптотического предела является резкое затухание с глубиной погружения в осадке микробиологических процессов анаэробного распада ОВ, осуществляемого организмами-ферментаторами, сульфатредуцирующими и метанообразующими бактериями.

Осреднение данных по содержанию восстановленной серы и ОВ для осадков основных геоморфологических зон дна океана проведено в табл. 9.4. Из таблицы видно, что среднее содержание $C_{\text{орг}}$ в осадках шельфа, включающих также устьевые зоны, лагуны и лиманы, составляет 1,74% и уменьшается в глубоководную часть океана до 1,41% в области материкового склона и 0,71% в осадках периферической части ложа океана, имеющих восстановленный характер. Осадки центральных частей пелагиали океана, имеющие окисленные условия, характеризуются еще более низкими концентрациями $C_{\text{орг}}$, порядка 0,1—0,5% (в среднем около 0,3%).

В предлагаемой схеме распределения ОВ в осадках Мирового океана, по-существу, нет ничего необычного, если учесть ярко выраженную циркумконтинентальную зональность биологической продуктивности океана и процессов осадконакопления, а также вертикальную зональность в распределении жизни и ОВ в океане [109, 182, 215, 483, 484, 485].

Тем не менее приводимая нами оценка среднего содержания ОВ в осадках шельфовой зоны существенно расходится с существующими в литературе. Так, Д.Е. Гершанович и др. [120] оценивают среднее содержание

Ежегодное захоронение ОВ в осадках океана

Геоморфологические зоны дна океана	Площадь		Масса осадков		Захороненное $C_{орг}$		
	$км^2 \cdot 10^6$	%	$t \cdot 10^9$	%	содержание остаточного $C_{орг}$, %	масса остаточного $C_{орг}$	
						млн.т	%
Шельф (включая устьевые зоны, лагуны, лиманы)	26,7	7,4	10–13,5	50	1,74	174,0–234,9*	59,1
Материковый склон и подножие (включая глубоководные желоба)	76,5	21,2	7–10,5	35–39	1,41	98,7–148,1	35,6
Ложе	257,0	71,2					
периферия пелагиаль			2,4	9–12	0,70	16,8	4,8
пелагиаль			0,6	2–3	0,30	1,8	0,5
Всего	360,2	100	20–27	100		291,3–401,6	100
						346,5 ^{в2}	

*1 Над чертой — пределы изменения, под чертой — среднее.

*2 Принимая распределение абсолютных масс осадочного материала в приконтинентальной зоне по Д.Е. Гершановичу (табл. 2.2) и наши оценки среднего содержания $C_{орг}$ в осадках шельфа (1,74%) и континентального склона (1,41%), получаем, что ежегодное захоронение $C_{орг}$ в океане в зависимости от общей ежегодной массы осадков составит 284,4–376,8 млн.т, или в среднем около 330 млн.т.

$C_{орг}$ в осадках шельфов величиной 0,7%. Р. Бернер [168] принимает содержание 0,7% $C_{орг}$ в качестве среднего для всей приконтинентальной зоны осадконакопления.

В то же время, по данным Е.А. Романкевича, осадки шельфа и материкового склона (пелиты и алевроиты) Атлантического и Тихого океанов имеют более высокие концентрации $C_{орг}$ ([109]; табл. 26), вполне сходящиеся с приводимыми нами оценками.

Наша оценка среднего содержания $C_{орг}$ в осадках краевой периферической части ложа океана (0,7%) также превышает имеющиеся в литературе данные. Д.Е. Гершанович [120] для всех осадков ложа океана дает концентрацию $C_{орг}$ 0,3%. Е.А. Романкевич [109], выделяя краевую часть ложа, приводит для Тихого и Атлантического океанов значения соответственно 0,47 и 0,42% $C_{орг}$, а для центральных частей ложа — 0,27 и 0,39% $C_{орг}$. Возможно, расхождения в оценке содержания ОВ в осадках краевой части ложа нами и Е.А. Романкевичем связаны с условностями выделения самих зон. Нами к осадкам краевых частей пелагиали отнесены краевая пелагическая часть гемипелагических осадков и миопелагические глины, где наблюдаются восстановительные сульфатредуцирующие процессы.

Располагая средними содержаниями $C_{орг}$, можно рассчитать массу ежегодно захоранивающегося в осадках ОВ. Результаты расчета, приведенные в табл. 10.11, показывают, что масса захораниваемого в осадках океана ОВ составляет округленно 290–400 млн.т/год, или около 350 млн.т/год в среднем, считая на $C_{орг}$. При этом основная масса остаточного ОВ (около 60%) приходится на зону шельфовых осадков и только 5,3% от общего

Таблица 10.12

Ежегодное захоронение ОВ в осадках Мирового океана
по данным различных авторов

С _{орг} , млн.т/год	Литература
30 (среднее для фанерозоя)	[486]
223 (среднее для голоцена)	[120]
72–216	[487]
85	[109]
120	[488]
1720	[489]
300 (только для шельфа)	[490]
288 (то же)	[491]
122 ± 60	[168]
291–402(346)	Настоящая работа

захоранивается на огромной площади ложа океана. Накопление остаточного органического вещества в осадках всей приконтинентальной зоны осадконакопления обеспечивается осадками шельфовой зоны, так как лишь здесь относительная масса остаточного С_{орг} превышает массу осадочного материала.

В последние годы появилось несколько оценок разных авторов по массам ежегодного захоронения ОВ в осадках Мирового океана. Эти данные, взятые нами в основном из работы [168] и дополненные; приведены в табл. 10.12.

Как видно, существующие оценки масс ежегодно захоранивающегося органического вещества весьма сильно различаются. Величины в табл. 10.12 получены различными методами; в основу расчетов авторами были положены разные массы осадочного материала, различные средние содержания С_{орг} в этом материале или различные абсолютные скорости накопления С_{орг} на площади дна Мирового океана.

Так, например, в работе Р. Гаррелса и Е. Перри [486] расчет (для всего фанерозоя) выполнен исходя из массы осадков 6,1 млрд.т/год и концентрации С_{орг} 0,5%. Здесь в применении к четвертичному времени сильно занижены и массы осадков, и содержание ОВ в сравнении с существующими в настоящее время оценками. Принятые Е.А. Романкевичем [109] для расчета средние оценки содержания ОВ, абсолютные скорости накопления С_{орг} в осадках и массы осадочного материала представляются нам также заниженными. Значения Д.Е. Гершановича и др. (см. табл. 2.2) ниже полученных нами главным образом из-за различной оценки среднего содержания С_{орг} в осадках шельфовой зоны океана. О работе Р. Бернера [168] сказано выше. По сравнению с нашими данными им занижено содержание С_{орг} во всей зоне приконтинентального осадконакопления.

Представляется безусловно завышенной оценка скорости захоронения органического вещества, полученная Дж. Уэлшем [489]. По порядку величины (1,72 млрд.т/год С_{орг}) такое количество скорее отвечает массам органического вещества, ежегодно попадающим на поверхность дна океана (1–3 млрд.т/год по [109]), чем количеству захоранивающегося ОВ после аэробного и анаэробного разложения на поверхности и в толще осадков.

Полученное нами среднее значение ежегодного захоронения С_{орг} (~350 млн.т) близко к последним данным Р. Волласта и Г. Биллена, а также Ф. Маккензи [490, 491]. Обе работы цитированы по Бернеру [168]. К сожалению, мы не имели возможности ознакомиться с этими исследова-

ниями в оригинале и не знаем методики, с помощью которой получены эти данные.

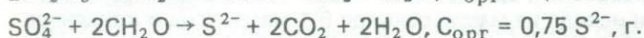
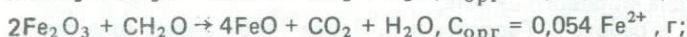
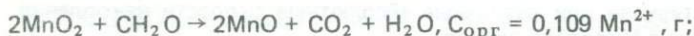
Располагая данными по количеству образующихся соединений восстановленной серы, по динамике и механизму процессов восстановительного диагенеза в целом, можно рассчитать расход ОВ в процессах анаэробного распада для всего Мирового океана.

Как известно, для определения расхода ОВ в диагенезе осадков используют в основном два метода. Первый [66] основан на прямом расчете убыли ОВ (по $C_{орг}$ или $N_{орг}$) по вертикали осадков по сравнению с поверхностным слоем, содержание $C_{орг}$ в котором принимается за исходное. По этому методу разница между $C_{орг}^{исх}$ и $C_{орг}^{ост}$ соответствует количеству ОВ, минерализовавшемуся в осадках, т.е. его расходу в диагенезе.

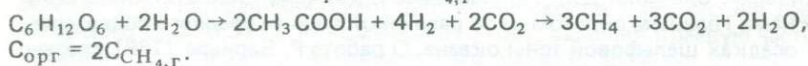
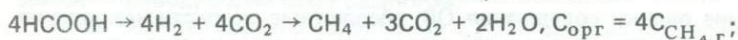
Применение данного метода для осадков океана показало, что расход ОВ в восстановительном диагенезе наибольший в пределах верхнего метра отложений, а далее падение содержания $C_{орг}$ значительно замедляется или прекращается [66, 492, 493]. Этот метод до сих пор используется исследователями [168]; в среднем принимается, что в анаэробном диагенезе расходуется около 20% исходного органического вещества.

Ограничения в применении его связаны с тем, что он может быть использован только для литологически однородных колонок осадков и, следовательно, для относительно коротких временных интервалов осадконакопления. Преимуществом метода является универсальность. Он одинаково может быть применен как для восстановленных, так и для окисленных осадков и позволяет определить общий расход ОВ на процессы аэробного и анаэробного диагенеза.

Другой подход к оценке расхода $C_{орг}$ на окислительно-восстановительные процессы анаэробного диагенеза был предложен Н.М. Страховым [429] и также нашел широкое применение для современных осадков. Он основан на стехиометрии реакций восстановления серы, железа и марганца органическим веществом:



Точно так же можно рассчитать расход $C_{орг}$ на ферментативно-бактериальные процессы диагенетического метанообразования:



Указанным методом проведены оценки расхода ОВ в процессах восстановительного диагенеза для осадков различных морей и разных литолого-фациальных зон океана [106, 107, 122, 123, 138].

Достоинством метода является применимость его для сравнительной оценки литологически неоднородных пачек осадков в колонках, скважинах или разрезах. Недостаток — применимость только к осадкам с восстановительным типом диагенеза.

Мы используем этот метод для определения общего расхода органического вещества на процессы анаэробного диагенеза для осадков океана в целом. Поскольку известно, что наибольшего расхода ОВ требуют процессы накопления в осадках восстановленной серы, происходящие за счет бакте-

риального восстановления сульфатов, то эту составляющую общего расхода мы определим первой. Исходя из соотношения $C_{орг} = 0,75 S^{2-}$ и общего захоронения восстановленной серы 118,3 млн. т/год расход $C_{орг}$ на этот процесс составит 88,7 млн. т/год.

Помимо расхода $C_{орг}$, зафиксированного в осадках в виде соединений восстановленной серы, мы должны учесть ту часть расхода органического вещества на процесс бактериальной сульфатредукции, которая не фиксируется в осадках. Речь идет о внутреннем круговороте серы в сильновосстановленных осадках, содержащих свободный H_2S и имеющих промежуточный динамический максимум сульфатов в иловых водах (см. главы 3 и 4). Это свойственно только части осадков шельфа и материкового склона и совершенно не наблюдается в слабовосстановленных осадках ложа океана.

В свое время роль внутреннего круговорота в накоплении восстановленной серы в осадках мы пытались определить из сравнения геохимических данных с данными по интенсивности микробиологических процессов [282]. Как оказалось, такой подход не является корректным, и полученные данные подлежат пересмотру.

Как показано выше (см. главу 3), применение диффузионной модели диагенеза позволяет рассчитать именно количество, соответствующее массе сульфатов, вступающей во внутренний круговорот, а не общее количество восстановленной серы, образующееся в диагенезе. Оценки ежегодного захоронения восстановленной серы по модели диффузия-диагенез были сделаны Д.Тотом и А.Лерманом [96]. По их данным, диффузионный поток серы сульфатов в осадки Мирового океана оценивается величиной $3,1 \times 10^{11}$ моль/год, или 9,9 млн. т/год. Сравнение этих данных с общим потоком серы сульфатов в осадки (118,3 млн. т/год согласно табл. 10.8) показывает, что во внутренний круговорот вовлекается только порядка 8% серы. Такая оценка согласуется с результатами исследований Б.Иоргенсена [69], который показал, что расчет по диффузионной модели дает поток серы сульфатов, не превышающий 10% от общего накопления восстановленной серы в донных отложениях. При такой оценке во внутренний круговорот в толще сильновосстановленных осадков шельфа и материкового склона вовлекается 11,6 млн. т/год серы сульфатов, на восстановление которой до сероводорода расходуется 8,7 млн. т углерода OB .

Нужно сказать, что расчеты Тота и Лермана выполнены для значительно более низких абсолютных скоростей осадконакопления, чем принимаем мы в нашей работе. Для всей приконтинентальной зоны осадконакопления ими принята скорость 5 см/1000 лет, для пелагиали океана — 0,5 см/1000 лет. Пересчет принятых нами абсолютных масс осадочного материала на абсолютные скорости осадконакопления дает средние скорости для осадков шельфа 25–34 см/1000 лет, для материкового склона и подножия — 7–11 см/1000 лет, для осадков ложа — 0,8 см/1000 лет. Приняв эти скорости, мы получаем, что во внутренний круговорот вовлекается ежегодно 36–48 млн. т серы сульфата, или в среднем 42 млн. т, что составляет 35,5% от количества восстановленной серы, ежегодно захоранивающейся в осадках океана (118,3 млн. т). Однако эта цифра явно завышена, так как она вычислена в предположении, что во всех осадках океана, где наблюдается процесс бактериальной сульфатредукции, имеется и градиент сульфатов в иловых водах. Как показано выше, это далеко не так. Для осадков ложа океана процесс вообще не характерен. Даже на шельфе и склонах уменьшение концентрации сульфатов и иловых водах имеет место только в осадках с очень высокими скоростями осадконакопления. Таким образом, полученная нами по методу Тота и Лермана цифра (42 млн. т/год) должна быть уменьшена по крайней мере в половину, т.е. до ~ 20 млн. т/год.

Следовательно, на процесс внутреннего круговорота серы в осадках ежегодно расходуется 8,7–15 млн. т $C_{орг}$ (в среднем ~12 млн. т/год).

В вопросе расхода OB на процессы бактериальной сульфатредукции остается неясным и на сегодняшний день не имеющим однозначного решения аспект. Речь идет о процессах, происходящих в верхней части восстановленных осадков, в пределах открытой (для кислорода) зоны аэробно-анаэробного диагенеза. Как было показано выше, это зона роста содержания восстановленных форм серы в осадках (основная зона пиритообразования). В ее пределах сверху вниз окислительные условия осадков изменяются на строго анаэробные условия закрытой системы восстановительного диагенеза. Здесь осуществляются как процессы бактериального восстановления сульфатов до сероводорода, так и окисления сульфидов до элементной серы и, возможно, сульфата. Окисление сульфидов до элементной серы приводит к образованию пирита и учитывается в расходе $C_{орг}$. Если же часть сульфидов окисляется до сульфатов, то это выпадает из нашего поля зрения и не может быть учтено при подсчете расхода $C_{орг}$. Можно лишь предполагать, что, поскольку процесс сульфатредукции в открытой системе осуществляется главным образом в микронишах у поверхности органических частиц и сгустков (т.е. имеет очаговый характер), окисление H_2S до сульфатов здесь имеет второстепенное значение, а основным является процесс образования элементной серы и перевода ее в пирит. Однозначное решение этого вопроса требует дополнительных исследований.

Следовательно, процессы сульфатредукции в осадках океана требуют для своего осуществления 88,8 млн. т/год $C_{орг}$ на накопление восстановленной серы и 12,0 млн. т/год — на внутренний круговорот серы в сильно-восстановительных условиях, т.е. всего 100,8 млн. т/год $C_{орг}$.

В процессах восстановительного диагенеза, помимо сульфатредукции, OB расходуется на восстановление соединений $Mn(IV)$ и $Fe(III)$. Расчеты баланса восстановительного процесса в осадках разных зон океана и в морях показывают, что расход $C_{орг}$ на эти процессы составляет от 8 до 14% от расхода на накопление ΣS_{H_2S} в осадках [106, 107, 122, 123]. Если принять, что в среднем расход $C_{орг}$ на восстановление Mn и Fe составляет примерно 10% от расхода на образование ΣS_{H_2S} , то получается 8,9 млн. т/год.

Следовало бы также, подходу строго, учесть расход $C_{орг}$ на процессы раннедиагенетического бактериального метанообразования. Однако имеющиеся данные показывают, что по своим масштабам процесс метанообразования требует для осуществления в морских системах менее 1% OB , затрачиваемого на процессы бактериальной сульфатредукции [137], и только в отдельных случаях расход $C_{орг}$ на метанообразование может достигать 5% от расхода на образование ΣS_{H_2S} [75]. Поэтому мы принимаем, что на раннедиагенетическое метанообразование ежегодно расходуется ~1 млн. т $C_{орг}$. Расход $C_{орг}$ на процессы анаэробного диагенеза и ежегодное захоронение его в осадках океана в млн. т/год можно рассчитать:

Накопление восстановленной S	88,8
Внутренний круговорот S	12,0
Восстановление $Mn(IV)$ и $Fe(III)$	8,9
Раннедиагенетическое метанообразование	1,0
Итого	110,7
Захоронение	346,5
Поступает в процессе анаэробного диагенеза	457,2
Расход на процессы анаэробного диагенеза от исходного $C_{орг}$, %	24,2

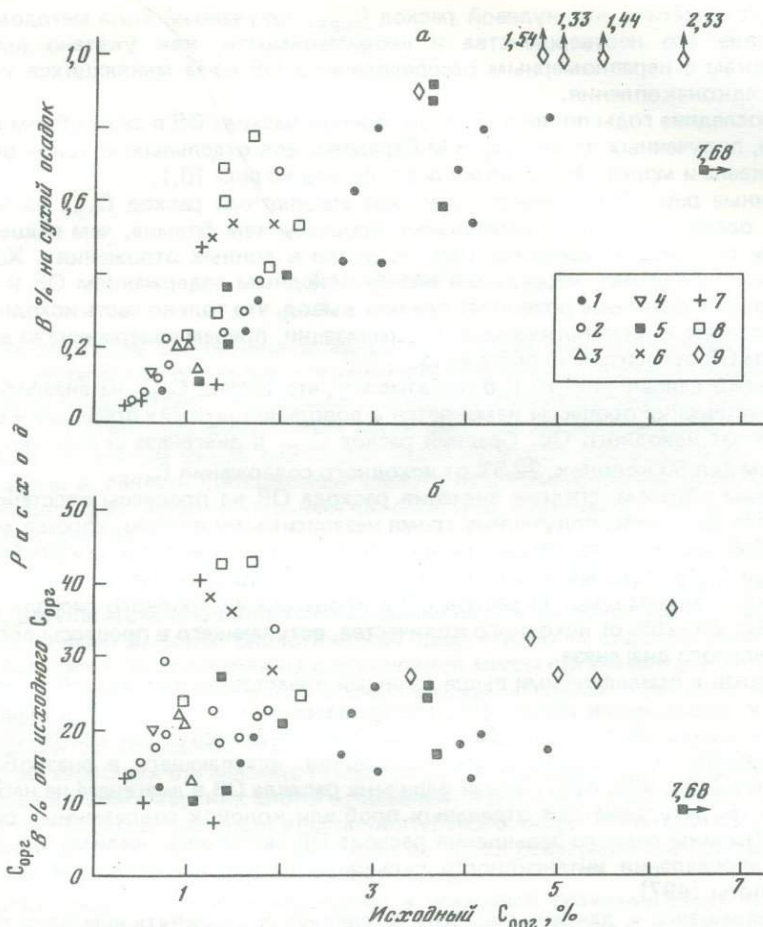


Рис. 10.1. Расход органического вещества в анаэробном диагенезе икий океан: 1 — [122]; 2 — [106]; 3 — [370]; 4 — [371]; 5 — [194]; 6 — [107]; 7 — Берингово море [138]; 8 — Охотское море [271]; 9 — Готландская впадина [270]

Подводя итог, получаем, что ежегодный расход ОВ на процессы восстановительного диагенеза в осадках океана составляет (в расчете на $C_{орг}$) 110,7 млн. т.

Следовательно, исходное количество углерода ОВ, вступающего в процесс анаэробного распада в осадках океана, равно $346,5 + 110,7 = 457,2$ млн. т/год. Отсюда получаем, что расход ОВ на процессы анаэробного диагенеза в осадках Мирового океана составляет в среднем 24,2% от исходного. Это значение расхода хорошо согласуется с известными оценками, сделанными ранее как по уменьшению содержания $C_{орг}$ в колонках осадков, так и методом баланса редукционных процессов.

Оценки расхода ОВ по уменьшению содержания $C_{орг}$ в колонках осадков колеблются от 50% в верхнем метре отложений [66] до 20% [493]. Р.Бернер [168] показал, что для восстановленных осадков величина расхода в диагенезе изменяется от 0 до 35% и в среднем составляет около 20%.

Следует отметить, что нулевой расход $C_{орг}$, полученный этим методом, — следствие его несовершенства и неприменимости, как указано выше, к осадкам с неравномерным распределением $ОВ$ из-за меняющихся условий осадконакопления.

В последние годы появилось много оценок расхода $ОВ$ в анаэробном диagenезе, полученных по методу Н.М.Страхова, для отдельных колонок осадков океана и морей. Эти данные представлены на рис. 10.1.

Данные рис. 10.1, *а* показывают, что абсолютный расход $C_{орг}$ (в % на сухой осадок) на восстановительные процессы тем больше, чем выше исходное содержание органического вещества в донных отложениях. Хорошая положительная корреляция между исходным содержанием $ОВ$ и его расходом в диagenезе позволяет сделать вывод, что только часть исходного $ОВ$ способна к диagenетической минерализации, причем содержание ее в исходном $ОВ$ относительно постоянно.

Однако данные рис. 10.1, *б* показывают, что расход $C_{орг}$ на анаэробные диagenетические процессы изменяется в довольно широких пределах — от 7 до 44% от исходного $ОВ$. Средний расход $C_{орг}$ в диagenезе составляет, по данным для 50 колонок, 22,3% от исходного содержания $C_{орг}$.

Таким образом, средние значения расхода $ОВ$ на процессы восстановительного диagenеза, полученные тремя независимыми путями, хорошо между собой согласуются. Несмотря на наблюдаемые значительные колебания расхода $ОВ$ в отдельных колонках, мы можем принять, что в целом для Мирового океана средний расход $ОВ$ в процессах анаэробного распада составляет 20–25% от исходного количества, вступающего в процессы восстановительного диagenеза.

В связи с приведенными выше данными представляются малообоснованными и нереальными результаты, показывающие, что расход $ОВ$ в осадках океана только на процессы бактериальной сульфатредукции может составить 80–90% от исходного его количества, вступающего в анаэробный диagenез [494, 495, 496]. Такая величина расхода $ОВ$ в диagenезе не наблюдалась ни разу даже для отдельных проб или колонок современных осадков. Причины резкого завышения расхода $ОВ$ заключены, видимо, в методике определения интенсивности сульфатредукции, применяемой авторами работы [497].

Возвращаясь к данным рис. 10.1, *а*, следует подчеркнуть еще один важный вывод. Если расход $C_{орг}$ в диagenезе пропорционален исходному содержанию $ОВ$, то и содержание остаточного $C_{орг}$ в осадках также пропорционально исходному содержанию. Следовательно, в осадках океана по окончании раннедиagenетических процессов содержание остаточного $ОВ$ отражает в определенной мере условия осадконакопления этих отложений и (с некоторым сдвигом в сторону уменьшения) содержание исходного $ОВ$. Это и является основной причиной наблюдаемой в осадках океана хорошей взаимосвязи между содержаниями остаточного углерода органического вещества и суммой восстановленных форм серы — производных бактериального сероводорода, что отмечалось в предыдущих главах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение закономерностей распределения серы в донных отложениях современного океана и количественная оценка массы захоранивающейся в осадках серы, безусловно, не окончательная по причине вынужденных допущений при выполнении расчетов, показывают, что для геохимии серы в осадочном цикле решающее значение имеют раннедиагенетические процессы в области приконтинентального осадконакопления, включающей зоны шельфов, континентальных склонов и их подножий, а также глубоководные желоба.

Осадконакоплению и диагенезу в приконтинентальной области присущи следующие черты. Для нее характерны высокие скорости осадконакопления, результатом чего является выпадение на дно основной массы осадочного материала. Высокая биологическая продуктивность вод этой области является причиной попадания на дно основной массы органического вещества, продуцируемого океаном. Это в свою очередь вызывает повышенную продуктивность бентосного сообщества и интенсивные микробиологические процессы на поверхности дна и в толще отложений. Бактериальное сообщество аэробных организмов-гетеротрофов в осадках создает дефицит кислорода в самых верхних слоях отложений, и в осадках начинаются и развиваются процессы диагенеза восстановительного типа. Основным процессом раннего восстановительного диагенеза является бактериальное восстановление сульфатов с образованием сероводорода.

Этот процесс является ключевым в осадочной геохимии серы. Именно бактериальный H_2S является началом образования всех промежуточных и стабильных соединений восстановленной серы, захораниваемой в осадках приконтинентальной области океана. Соединения восстановленной серы, как выяснилось, составляют основу общей серы в осадках. Важно также, что бактериальный H_2S значительно обогащен легким изотопом серы (^{32}S) по сравнению с океанским сульфатом и этот изотопный состав наследуется всеми восстановленными формами — производными H_2S в осадках.

Значение микробиологического процесса сульфатредукции важно не только для геохимии серы. Его геохимическое значение много шире. Этот процесс, как показано выше, в осадках морей и океанов обеспечивает основную анаэробную минерализацию органического вещества, играет ведущую роль в формировании нового аутигенно-диагенетического минерального комплекса железа, является главным процессом диагенетической метаморфизации основного солевого состава иловых вод.

Бактериальное восстановление сульфатов и образование восстановленных соединений серы в осадках наблюдается и в большей (по массе) части осадков ложа океана. Однако там этот процесс выражен значительно слабее и в общем не имеет такой значительной роли в минерализации органического вещества, а также практически не имеет значения для основного солевого состава иловых вод осадков.

Анализ закономерностей распределения отдельных форм серы в осадках и иловых водах по вертикали колонок приконтинентальной области в сопоставлении с изменениями состава форм реакционноспособного железа приводит к выводу о двух стадиях раннего восстановительного диагенеза: аэробно-анаэробной и строго анаэробной, последовательно сменяющих одна другую.

Стадия аэробно-анаэробного диагенеза — обязательная первая фаза восстановительного диагенеза для бассейнов с нормальной аэрацией поверхности дна. Зона аэробно-анаэробного диагенеза в верхнем слое отложений совпадает с глубиной биотурбулентного перемешивания осадков бентосными организмами — это зона интенсивного разнонаправленного обмена иловой воды осадков с наддонной водой. Для этой стадии диагенеза характерно наиболее интенсивное развитие микробиологических процессов, в том числе и процесса сульфатредукции. Именно здесь происходит основная анаэробная минерализация органического вещества, образуется основная масса бактериального сероводорода, начинается и заканчивается образование и накопление суммы производных H_2S в осадках (в основном пирита) и перестройка форм реакционноспособного железа. Кроме того, можно полагать, что за счет процессов в этой зоне происходит выделение в наддонную воду основной массы биогенных элементов, освобождающихся при минерализации органического вещества.

Стадия строго анаэробного диагенеза начинается в прибрежных осадках с момента окончания превращения форм реакционноспособного железа, с момента насыщения его сероводородом, что вызывает появление свободного H_2S и прекращение биотурбулентного перемешивания осадков. Обмен веществом с расположенной выше зоной аэробно-анаэробного диагенеза и в самой зоне строго анаэробных процессов происходит только за счет молекулярной диффузии и, следовательно, имеет ограниченный характер. В сравнении с верхней зоной зона строго анаэробного диагенеза представляет собой практически закрытую систему. На этой стадии процесс бактериальной сульфатредукции резко замедляется, а затем более или менее быстро затухает, рост содержания восстановленной серы в осадках прекращается и в зависимости от условий может начаться направленная метаморфизация иловых вод с превращением воды морского типа в бессульфатный хлоридно-щелочной тип. Необходимым условием реализации этого процесса является высокая скорость осадконакопления.

Основные формы превращения бактериального H_2S в осадках (сульфиды железа и органические производные серы) зависят от условий образования. В аэробно-анаэробных, микроаэрофильных условиях практически единственной формой сульфидов железа является пирит, в строго анаэробных условиях образуется кислоторастворимый сульфид, который медленно превращается в пирит в присутствии свободного H_2S , а в случае отсутствия последнего сохраняется в осадках. Из двух генераций органически связанной серы первая образуется в микроаэрофильных условиях, вторая — в строго анаэробных.

Таким образом, бактериальная сульфатредукция и образование производных восстановленной серы в осадках морей и океанов являются обязательным и мощным фактором восстановительного диагенеза. Количествоное содержание производных H_2S в осадках определяется содержанием органического вещества и реакционноспособного железа. С другой стороны, строго анаэробные условия, возникающие в осадках с высоким содержанием органического вещества при появлении свободного H_2S , вызывают резкое замедление процесса бактериальной сульфатредукции, а следовательно, анаэробной минерализации органического вещества, что приводит

к захоронению значительных количеств потенциально лабильного органического вещества в осадках приконтинентальной области океана.

Распределение серы в осадках океана подчиняется циркумконтинентальной зональности, следуя за распределением органического вещества. Как в мелководных эпиконтинентальных водоемах, так и в океанах максимальные содержания серы и максимальные абсолютные массы ее в осадках связаны с областями повышенных скоростей осадконакопления. Несмотря на различную природу процессов накопления: диагенетическую — для серы, седиментационную — для органического вещества, сера по характеру распределения и по закономерностям накопления в современных осадках по праву занимает место в геохимической группе органического вещества (или биогенной группе).

Многие вопросы осадочной геохимии серы нуждаются в дополнении и уточнении. Решение этих вопросов возможно при продолжении и углублении микробиологических, химических и изотопных исследований круговорота серы в осадках Мирового океана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мейсон Б. Основы геохимии. М.: Недра, 1971. 312 с.
2. Murthy R.V., Hall H.T. — Phys. Earth and Planet. Inter., 1970, vol. 2, N 4, p. 276—282.
3. Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977. 184 с.
4. Виноградов А.П. — Геохимия, 1962, № 7, с. 555—571.
5. Ронов А.Б. Осадочная оболочка Земли. М.: Наука, 1980. 79 с.
6. Миздисов А.А., Гриненко В.А., Ронов А.Б. — В кн.: Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека. М.: Наука, 1983, с. 32—86.
7. Щербина В.В. — В кн.: Геохимия и минералогия серы. М.: Наука, 1972, с. 9—15.
8. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 215 с.
9. Скопинцев Б.А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 336 с.
10. Айзатуллин Т.А. — В кн.: Химия вод океана. М.: Наука, 1979, с. 323—324. (Сер. Океанология).
11. Виноградов А.П. — В кн.: В.И. Вернадский. Избр. соч. М.: Изд-во АН СССР, 1954, т. 1, с. 361—367.
12. Иванов М.В. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. М.: Наука, 1964. 368 с.
13. Остроумов Э.А. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1953, т. 7, с. 57—69.
14. Остроумов Э.А. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1953, т. 7, с. 70—90.
15. Волков И.И. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1961, т. 50, с. 29—67.
16. Юровский А.З. Сера каменных углей. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 295 с.
17. Оболенцев Р.Д., Байкова А.Я. Сераорганические соединения нефтей Урало-Поволжья и Сибири. М.: Наука, 1953. 264 с.
18. Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека. М.: Наука, 1983. 422 с.
19. Горленко В.М., Дубинина Г.А., Кузнецов С.И. Экология водных микроорганизмов. М.: Наука, 1977. 288 с.
20. Баас-Беккинг Л.Г., Каплан И.Р., Мур Д. — В кн.: Геохимия литогенеза. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 11—84.
21. Волков И.И. — В кн.: Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979, с. 240—251. (Сер. Океанология).
22. Зелинский Н.Д. — ЖРФХО, 1893, т. 25, вып. 5, с. 298—303.
23. Зелинский Н.Д., Брусилковский Е.М. — Южнорус. мед. газ. 1893, № 18/19, с. 20.
24. Postgate J.R., Campbell L.L. — Bacteriol. Revs, 1966. vol. 30, N 4, p. 732—738.
25. Le Gall J., Postgate J.R. — Adv. Microbiol. Physiol., 1973, vol. 10, p. 81—133.
26. Campbell L.L. — In: Bergey's manual of determinative bacteriology. Baltimore: Williams and Wilkins Co., 1975, p. 572—573.
27. Postgate J.R. — In: Bergey's manual of determinative bacteriology. Baltimore: Williams and Wilkins Co., 1975, p. 418—420.
28. Trudinger P.A. — In: Biogeochemical cycling of mineral-forming elements. Amsterdam etc.: Elsevier Sci. Publ. Co., 1979, p. 293—313.
29. Розанова Е.П. — В кн.: Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов: Тез. докл. Пушкино: НЦБИ АН СССР, 1976, с. 58—70.
30. Postgate J.R. Inorganic sulfur chemistry /Ed. G. Nickless. N.Y.: Elsevier, 1968. 770 p.
31. Мехтиева В.Л. — Геохимия, 1980, № 5, с. 745—753.
32. Сорокин Ю.И. — Микробиология, 1956, т. 25, № 3, с. 363—375.
33. Сорокин Ю.И. — Микробиология, 1966, т. 35, № 5, с. 761—766.
34. Заварзин Г.А. Литотрофные микроорганизмы. М.: Наука, 1972. 323 с.
35. Анисимов Л.А. Геохимия сероводорода и формирование залежей высокосернистых газов. М.: Недра, 1976. 160 с.
36. Анисимов Л.А. — Геохимия, 1978, № 11, с. 1692—1702.
37. Мехтиева В.Л., Бризанова Л.Я. —

Геология нефти и газа, 1980, № 3, с. 32–38.

38. *Красс А.Е.* Морская микробиология (глубоководная). М.: Изд-во АН СССР, 1959. 455 с.

39. *Postgate J.R.* — *J. Gen. Microbiol.*, 1951, vol. 5, N 4, p. 725–738.

40. *Розанова Е.П.* — В кн.: Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов: Тез. докл. Пушино: НЦБИ АН СССР, 1974, с. 2.

41. *Krouse H.R., McCready R.G.* — In: Biogeochemical cycling of mineral-forming elements. Amsterdam etc.: Elsevier Sci. Publ. Co., 1979, p. 315–368.

42. *Peck H.D.* — *J. Biol. Chem.*, 1960, vol. 235, N 9, p. 2734–2738.

43. *Peck H.D.* — *Bacteriol. Revs*, 1962, vol. 26, p. 67–94.

44. *Kobayashi K., Tachibana S., Ishimoto M.* — *J. Biochem.*, 1969, vol. 65, p. 155–157.

45. *Jones H.E., Skyring G.W.* — *Biochim. et biophys. acta*, 1975, vol. 377, p. 52–60.

46. *Drake H.L., Akagi J.M.* — *J. Bacteriol.*, 1978, vol. 136, N 3, p. 916–923.

47. *Chambers L.A., Trudinger P.A.* — *J. Bacteriol.*, 1975, vol. 123, p. 36–40.

48. *Kobayashi K., Seki I., Ishimoto M.* — *J. Biochem.*, 1974, vol. 75, p. 519–529.

49. *Siegel L.M.* — In: Metabolic pathways. Metabolism of sulfur compounds, N.Y., 1975, vol. 7, p. 217–286.

50. *Вайнштейн М.Б., Матросов А.Г., Баскунов Б.П.* и др. — *Микробиология*, 1980, т. 49, № 6, с. 855–858.

51. *Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомизик А.И.* Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. М.: Наука, 1972. 248 с.

52. *Янг Л., Моу Дж.* Метаболизм соединений серы. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 196 с.

53. *Teder A.* — *Ark. kemi*, 1971, bd. 31, N 17, s. 173–198.

54. *Rickard D.T.* — *Amer. J. Sci.*, 1975, vol. 275, N 6, p. 636–652.

55. *Kurtenacker A.* Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels. Stuttgart: Encke Verlag, 1938. 216 S.

56. *Вольинский Н.П.* Тиосерная кислота. Полианионы. Реакция Вакенродера. М.: Наука, 1971. 80 с.

57. *Goldhaber M.B., Kaplan I.R.* — In: The sea. N.Y. etc., 1974, vol. 5, p. 569–655.

58. *Trudinger P.A.* — *Revs. Pure and Appl. Chem.*, 1967, vol. 17, p. 1–24.

59. *Исаченко Б.Л.* — *Зап. Гос. гидр. ин-та*, 1933, вып. 10, с. 377–386.

60. *Исаченко Б.Л.* — В кн.: Избр. тр. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1951, т. 1, с. 111–285.

61. *Исаченко Б.Л.* — В кн.: Избр. тр. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1951, т. 1, с. 334–363.

62. *Zo Bell C.E., Rittenberg S.C.* — *J. Mar. Res.*, 1948, vol. 7, N 3, p. 602–617.

63. *Sisler F.D., Zo Bell C.E.* — *J. Bacteriol.*, 1950, vol. 60, N 6, p. 747–756.

64. *Zo Bell C.E.* — *J. Sci. Res. Indonesia*, 1952, vol. 1, N 1, p. 2–6.

65. *Zo Bell C.E.* — *Science*, 1952, vol. 115, N 2993, p. 507–508.

66. *Emery K.O., Rittenberg S.C.* — *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1952, vol. 36, N 5, p. 735–806.

67. *Zo Bell C.E.* — *Prod. Month.*, 1958, vol. 22, N 7, p. 12–29.

68. *Иванов М.В.* — *Микробиология*, 1956, т. 25, № 3, с. 305.

69. *Jørgensen B.B.* — *Geomicrobiol. J.*, 1978, vol. 1, N 1, p. 11–64.

70. *Groendaal M.M.* Sci. Thesis, NIOZ, Texel. Publikatie N 1975-15, 1975.

71. *Oppenheimer C.H.* — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1960, vol. 19, N 4, p. 244–260.

72. *Sandkvist A.* — *Stockholm Contrbis Geol.*, 1968, vol. 15, p. 67–113.

73. *Сорокин Ю.И.* — *Микробиология*, 1962, т. 31, вып. 5, с. 899–903.

74. *Толоконникова Л.И.* — *Микробиология*, 1977, т. 46, вып. 2, с. 352–357.

75. *Леин А.Ю., Вайнштейн М.Б., Намсарев Б.Б.* и др. — *Геохимия*, 1982, № 3, с. 428–440.

76. *Мишенский Ю.Н.* — В кн.: Геохимическая деятельность микроорганизмов в осадках Тихого океана. Пушино: НЦБИ АН СССР, 1981, с. 51–59.

77. *Иванов М.В.* — В кн.: Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979, с. 312–349. (Сер. Океанология).

78. *Сорокин Ю.И.* — *Микробиология*, 1962, т. 31, вып. 3, с. 402–410.

79. *Чеботарев Е.Н., Иванов М.В.* — В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976, с. 68–74.

80. *Иванов М.В., Леин А.Ю., Беляев С.С.* и др. — *Геохимия*, 1980, № 8, с. 1238–1249.

81. *Леин А.Ю., Гриненко В.А., Матросов А.Г.* и др. — В кн.: Геохимическая деятельность микроорганизмов в осадках Тихого океана. Пушино: НЦБИ АН СССР, 1981, с. 134–166.

82. *Иванов М.В., Беляев С.С., Лауринавичус К.С., Образцова А.Я.* — *Геохимия*, 1980, № 3, с. 416–422.

83. *Сорокин Ю.И.* — *Изв. АН СССР. Сер. биол.*, 1965, № 3, с. 413–422.

84. *Сорокин Ю.И.* — В кн.: Биология моря. Киев: Наук. думка, 1970, вып. 19, с. 43–74.

85. *Сорокин Ю.И.* — *Океанология*, 1970, т. 10, вып. 1, с. 51–62.

86. *Сорокин Ю.И.* — *Океанология*, 1971, т. 11, № 3, с. 423–431.

87. *Беляев С.С., Нестеров А.И.* — Отчет о работах 22-го рейса НИС "Академик Курчатов". М.: Ин-т океанологии АН СССР, 1976, т. 1, с. 533–535.

88. *Jørgensen B.B.* — *Mar. Biol.*, 1977, vol. 41, p. 19–28.
89. *Иванов М.В., Леин А.Ю., Кашпа-рова Е.В.* — В кн.: Биогеохимия диаге-неза осадков океана. М.: Наука, 1976, с. 171–178.
90. *Jørgensen B.B.* — *Limnol. and Oceanogr.*, 1977, vol. 22, N 5, p. 814–832.
91. *Jørgensen B.B.* — *Mar. Biol.*, 1977, vol. 41, p. 7–17.
92. *Иванов М.В.* — В кн.: Глобаль-ный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельность челове-ка. М.: Наука, 1983, с. 322–325.
93. *Иванов М.В., Рыжова В.Н.* — Докл. АН СССР, 1960, т. 130, № 1, с. 187–188.
94. *Кузнецов С.И., Романенко В.И.* — Микробиология, 1968, т. 37, вып. 6, с. 1104–1108.
95. *Skyring G.W., Chambers L.A.* — *Austral. J. Mar. and Freshwater Res.*, 1976, vol. 27, N 4, p. 595–602.
96. *Toth D.J., Lerman A.* — *Amer. J. Sci.*, 1977, vol. 277, p. 465–485.
97. *Berner R.A.* — In: Origin and distribu- tion of the elements. Oxford etc.: Pergamon Press, 1979, p. 279–292.
98. *Чеботарев Е.Н.* Геохимическая деятельность сульфатовосстанавливаю-щих бактерий: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М.: МГУ, 1975. 26 с.
99. *Матросов А.Г.* Фракционирование изотопов серы микроорганизмами в анаэробных экосистемах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т геохимии и аналитической химии АН СССР, 1981, 26 с.
100. *Berner R.A.* Principles of chemical sedimentology. N.Y.: McGraw-Hill, 1971. 209 p.
101. *Berner R.A.* — In: Nobel Symp. 20. The changing chemistry of the oceans. Stockholm: Almqvist a. Wiksell, 1972, p. 347–361.
102. *Berner R.A.* — In: The sea. N.Y. etc.: Wiley Intersci, 1974, vol. 5, p. 427–450.
103. *Айзатуллин Т.А.* — В кн.: Методы исследования органического вещества в океане. М.: Наука, 1980, с. 311–331.
104. *Страхов Н.М.* — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1953, № 5, с. 12–49.
105. *Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. 212 с.
- 105а. *Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 2. 572 с.
106. *Страхов Н.М.* — Литология и полез. ископаемые, 1972, № 4, с. 65–92.
107. *Страхов Н.М.* Проблемы геохи-мии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 299 с.
108. *Страхов Н.М.* — Литология и полез. ископаемые, 1976, № 6, с. 3–30.
109. *Романкевич Е.А.* Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.
110. *Страхов Н.М.* — Литология и полез. ископаемые, 1978, № 1, с. 3–31.
111. *Richards F.A.* — In: Chemical oceanography. Vol. 1, London: Acad. Press, 1965, p. 611–645.
112. *Скопинцев Б.А.* — Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз., 1948, № 2, с. 107–118.
113. *Скопинцев Б.А.* Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Л.: Гидрометеоздат, 1950. 290 с.
114. *Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Романкевич Е.А.* — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1971, с. 35–104.
115. *Hartmann M., Müller P., Suess E., Weijden C.H.* — "Meteor" Forsch.-Ergeb., 1973, R. C, N 12, S. 74–86.
116. *Hartmann M., Müller P., Suess E., Weijden C.H.* — "Meteor" Forsch.-Ergeb., 1976, R. C, N 24, S. 1–67.
117. *Almgren T.L., Danielsson L.G., Dyrssen D.* et al. — *Thalassia Jugosl.*, 1975, sv. 11, N 1/2, s. 19–25.
118. *Беляев С.С., Иванов М.В., Чеботарев Е.Н., Леин А.Ю.* — В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976, с. 59–67.
119. *Геодекян А.А., Троцюк В.Я., Марина М.М.* — В кн.: Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1978, с. 18–27.
120. *Гершанович Д.Е., Горшкова Т.И., Коныхов А.И.* — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М.: Наука, 1974, с. 63–80.
121. *Розанов А.Г., Соколов В.С., Волков И.И.* — Литология и полез. ископаемые, 1972, № 4, с. 26–39.
122. *Розанов А.Г., Волков И.И., Соколов В.С.* и др. — В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976, с. 96–135.
123. *Розанов А.Г., Волков И.И., Соколов В.С.* — В кн.: Геохимия диагенеза осадков Тихого океана. Трансокеанский профиль. М.: Наука, 1980, с. 22–50.
124. *Волков И.И., Розанов А.Г., Соколов В.С.* — В кн.: Междунар. геохим. конгр. "Осадочные процессы": Докл. М.: ВИНТИ, 1973, т. 4, кн. 2, с. 9–23.
125. *Волков И.И.* — В кн.: Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979 с. 363–413. (Сер. Океанология).

126. *Pamatmat M.M.* — Intern. Rev. gesamt. Hydrobiol., 1973, Bd. 58, N 3, S. 345—368.
127. *Müller P.J.* — "Meteor" Forsch.-Ergeb., 1975, N 22, S. 1—60.
128. *Murray J.W., Grundmanis V.* — Science, 1980, vol. 209, N 4463, p. 1527—1530.
129. *Grundmanis V., Murray J.W.* Geochim. et cosmochim. acta, 1982, vol. 46, N 6, p. 1101—1120.
130. *Rozanov A.G.* — In: The dynamic environment of the ocean floor. Lexington (Mass.), 1982, p. 239—256.
131. *Волков И.И., Розанов А.Г., Соколов В.С.* — В кн.: Гидрологические и геологические исследования Средиземного и Черного морей. М.: Ин-т океанологии АН СССР, 1975, с. 257—284.
132. *Волков И.И., Пилипчук М.Ф., Розанов А.Г., Соколов В.С.* — Геохимия, 1977, № 3, с. 446—460.
133. *Жабина Н.Н., Демидова Т.П., Морозов А.А.* — Геохимия, 1979, № 12, с. 1868—1883.
134. *Романкевич Е.А.* — В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976, с. 5—19.
135. *Волков И.И., Соколов В.С., Соколова Е.Г., Пилипчук М.Ф.* — Литология и полез. ископаемые, 1974, № 2, с. 3—21.
136. *Müller P.J., Mangini A.* — Earth and Planet. Sci. Lett., 1980, vol. 51, p. 94—114.
137. *Беляев С.С., Леин А.Ю., Иванов М.В.* — Геохимия, 1981, № 3, с. 437—445.
138. *Бордовский О.К.* Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М.: Недра, 1964. 128 с.
139. *Бордовский О.К.* Органическое вещество морских и океанских осадков в стадии раннего диагенеза. М.: Наука, 1974, 104 с.
140. *Degens E.T., Mopper K.* Soil Sci., 1975, vol. 119, N 1, p. 65—72.
141. *Артемьев В.Е.* — В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976, с. 20—58.
142. *Беляев С.С., Финкельштейн З.И.* — В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976, с. 75—82.
143. *Волков И.И., Розанов А.Г., Жабина Н.Н., Ягодинская Т.А.* — Литология и полез. ископаемые, 1972, № 4, с. 50—64.
144. *Волков И.И.* — В кн.: Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов. Пушино: НЦБИ АН СССР, 1976, с. 70—83.
145. *Волков И.И., Розанов А.Г., Жабина Н.Н., Фомина Л.С.* — В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976, с. 136—170.
146. *Grundmanis V., Murray J.W.* — Limnol. and Oceanogr., 1977, vol. 22, N 5, p. 804—813.
147. *Розанов А.Г., Волков И.И., Жабина Н.Н., Ягодинская Т.А.* — Геохимия, 1971, № 5, с. 543—550.
148. *Toerien D.F., Hattingh W.H.* — Water Res., 1969, vol. 3, N 6, p. 385—416.
149. *Шушкина О.В.* Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972. 228 с.
150. *Зайцева Е.Д.* — Докл. АН СССР, 1954, т. 99, № 2, с. 289—291.
151. *Зайцева Е.Д.* — В кн.: К познанию диагенеза осадков. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 51—71.
152. *Бруевич С.В., Зайцева Е.Д.* — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1964, т. 67, с. 56—91.
153. *Бруевич С.В., Зайцева Е.Д.* — В кн.: Тихий океан. Т. 2. Химия Тихого океана. М.: Наука, 1966, с. 308—323.
154. *Скопинцев Б.А.* — Вод. ресурсы, 1976, № 2, с. 150—160.
155. *Скопинцев Б.А.* — 2-й сов.-швед. симп. по загрязнению Балтийского моря. Рига, 17—24 сентября 1973. Ambio Spec. Rep., 1976, N 4, p. 45—54.
156. *Hallberg R.O., Bagander L.E., Engvall A.G.* — In: Environmental biogeochemistry. Ann. Arbor (Mich.), 1976, vol. 1, p. 295—308.
157. *Bagander L.E.* Ph. D. Thesis. Stockholm: Univ., Dep. Geol., 1977, 136 p. (Microbial. geochem. publ.: N 1).
158. *Engvall A.G.* Ph. D. Thesis. Stockholm: Univ., Dep. Geol., 1978, 103 p. (Contribs Microbial. Geochem.; N 2).
159. *Holm N.G.* Ph. D. Thesis. Stockholm: Univ. Dep. Geol., 1978, 149 p. (Contribs Microbial. Geochem.; N 3).
160. *Goldhaber M.B., Aller R.C., Cochran J.K.* et al. — Amer. J. Sci., 1977, vol. 277, N 3, p. 193—237.
161. *Berner R.A.* — In: Biogeochimie de la matiere organique à l'interface eau-sédiment marin, 1980, N 293, p. 35—44.
162. *Скопинцев Б.А.* — Океанологические исследования, 1965, № 13, с. 96—107.
163. *Скопинцев Б.А.* — Океанология, 1975, т. 15, вып. 5, с. 830—838.
164. *Заславский Е.М.* — В кн.: Условия среды и биопродуктивность моря. М.: Лег. и пищ. пром-сть, 1982, с. 33—43.
165. *Гершанович Е.Д., Заславский Е.М.* — Геохимия, 1983, № 1, с. 116—125.
166. *Купцов В.М., Нечеве В.И.* — Геохимия, 1977, № 9, с. 1412—1416.
167. *Купцов В.М., Лисицын А.П., Зельдина Б.Б.* — Океанология, 1982, т. 22, вып. 4, с. 616—619.
168. *Berner R.A.* — Amer. J. Sci., 1982, vol. 282, N 4, p. 451—473.

169. *Elquist B., Wedberg M.* — *Mar. Chem.*, 1975, vol. 3, N 3, p. 215—225.
170. *Полов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М.* Морская вода: (Справочное руководство). Состав, термодинамические характеристики, химические равновесия, физические свойства. М.: Наука, 1979. 328 с.
171. *Garrels R.M., Thompson M.E.* — *Amer. J. Sci.*, 1962, vol 260, N 1, p. 57—66.
172. *Kester D.R., Pytkowicz R.M.* — *Limnol. and Oceanogr.*, 1969, vol. 14, N 5, p. 686—692.
173. *Dyrssen D., Wedberg M.* — In: *The sea*, N.Y. etc.: J. Wiley and Sons Inc., 1974, vol. 5, p. 181—195.
174. *Косов А.Е.* — Исследование ассоциации микрокомпонентов растворов электролитов типа морской воды: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ун-т Дружбы народов им. Патриса Лумумбы, 1979. 25 с.
175. *Виноградов А.П.* Химическая эволюция Земли. Первое чтение им. В.И. Вернадского, 30 марта 1959 г. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 44 с.
176. *Moorbath S., O'Nions R.K., Panthurst R.J.* — *Nature*, 1973, vol. 245, N 5421, p. 138—139.
177. *Monster J., Appel P.W., Thode H.G.* et al. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1979, vol. 43, N 3, p. 405—413.
178. *Гриненко В.А., Гриненко Л.Н.* Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974. 274 с.
179. *Шидловский М.* — *Геохимия*, 1980, № 2, с. 194—204.
180. *Виноградов В.И.* Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы. М.: Наука, 1980. 192 с.
181. *Монин А.С.* История Земли. Л.: Наука, 1977. 228 с.
182. *Лисицын А.П.* Осадкообразование в океанах. Количественное распределение осадочного материала. М.: Наука, 1974. 438 с.
183. *Валяшко М.Г., Гурский Ю.Н., Гричук Д.В.* — *Литология и полез. ископаемые*, 1979, № 4, с. 43—63.
184. *Hartmann M., Nielsen H.* — *Geol. Rdsch.*, 1969, Bd. 58, N. 3, S. 621—655.
185. *Nissenbaum A., Presley B.J., Kaplan I.R.* — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1972, vol. 36, N 9, p. 1007—1027.
186. *Шишкина О.В.* — В кн.: *Геохимия донных осадков*. М.: Наука, 1979, с. 252—290. (Сер. *Океанология*).
187. *Berner R.A.* — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1978, vol. 37, N 3, p. 492—498.
188. *Шишкина О.В.* — *Тр. Ин-та океанологии АН СССР*, 1959, т. 33, с. 178—193.
189. *Шишкина О.В.* — В кн.: *К познанию диагенеза морских осадков*. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 29—50.
190. *Остроумов Э.А., Волков И.И.* — *Тр. Ин-та океанологии АН СССР*, 1964, т. 67, с. 92—100.
191. *Шишкина О.В., Павлова Г.А., Быкова В.С.* — *Геохимия*, 1977, № 4, с. 609—621.
192. *Волков И.И., Жабина Н.Н., Соколов В.С.* и др. — *Геохимия*, 1981, № 10, с. 1569—1590.
193. *Морозов А.А., Жабина Н.Н., Розанов А.Г.* — В кн.: *Геохимия диагенеза осадков Индийского океана*. — М.: *Ин-т океанологии АН СССР*, 1983, с. 53—74.
194. *Волков И.И., Жабина Н.Н., Демидова Т.П., Соколов В.С.* — В кн.: *Геохимическая деятельность микроорганизмов в осадках Тихого океана*. Пущино: *НЦБИ АН СССР*, 1981, с. 92—134.
195. *Li Y.-H., Gregory S.* — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1974, vol. 38, N 5, p. 703—714.
196. *Lerman A.* — *Annu. Rev. Earth and Planet. Sci.*, 1978, vol. 6, p. 281—303.
197. *Лисицын А.П.* — *Океанология*, 1971, т. 11, № 6, с. 957—968.
198. *Manheim F.T., Sayles F.L.* — In: *The sea*, N.Y. etc.: Wiley Intersci., 1974, vol. 5, p. 527—568.
199. *Sayles F.L., Manheim F.T.* — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1975, vol. 39, N 2, p. 103—127.
200. *Kaplan I.R., Emery K.O., Rittenberg S.C.* — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1963, vol. 27, N 4, p. 297—331.
201. *Berner R.A.* — *Mar. Geol.*, 1964, vol. 1, N 2, p. 117—140.
202. *Filipek L.H., Owen R.M.* — *Amer. J. Sci.*, 1980, vol. 280, N 10, p. 1097—1112.
203. *Волков И.И.* — В кн.: *Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов*: Тез. докл. Пущино: *НЦБИ АН СССР*, 1974, с. 4.
204. *Старикова Н.Д., Коржикова Л.И., Яблокова О.Г.* — *Докл. АН СССР*, 1974, т. 216, № 2, с. 422—425.
205. *Валяшко М.Г., Гурский Ю.Н., Быкова В.С.* и др. — В кн.: *Комплексные исследования природы океана*. М.: Изд-во МГУ, 1973, вып. 4, с. 25—48.
206. *Сенин Ю.М.* — *Океанология*, 1976, т. 16, вып. 6, с. 1034—1041.
207. *Волков И.И.* — *Литология и полез. ископаемые*, 1979, N 4, с. 64—84.
208. *Бруевич С.В.* — В кн.: *Исследования по химии моря*. М.: Наука, 1973, с. 18—56.
209. *Berner R.A.* — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1973, vol. 18, N 1, p. 77—86.
210. *Шишкина О.В., Павлова Г.А.* — В кн.: *Биогеохимия диагенеза осадков океана*. М.: Наука, 1976, с. 83—95.
211. *Шишкина О.В.* — *Докл. АН СССР*, 1957, т. 116, № 2, с. 259—262.

212. *Зайцева Е.Д.* — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1962, т. 54, с. 58–82.
213. *Страхов Н.М.* — Литология и полез. ископаемые, 1963, № 1, с. 7–27.
214. *Гурский Ю.Н., Левашенко Т.В.* — Литология и полез. ископаемые, 1981, № 2, с. 3–10.
215. *Лисицын А.П.* Процессы океанской седиментации. Литология и геохимия. М.: Наука, 1978. 392 с.
216. *Волков И.И., Остроумов Э.А.* — В кн.: Океанологические исследования. М.: Изд-во АН СССР, 1960, № 2, с. 61–70.
217. *Kiba T., Takagi T., Ioshimura I., Rishi I.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1955, vol. 28, N 9, p. 641–644.
218. *Волков И.И., Остроумов Э.А.* — Журн. аналит. химии, 1958, т. 13, № 6, с. 686–690.
219. *Бетехтин А.Г.* Минералогия. М.: Госгеолиздат, 1950. 957 с.
220. *Коржинский А.Ф., Васильев Е.К.* — Докл. АН СССР, 1958, т. 123, № 2, с. 357–360.
221. *Виноградов А.П.* Химический элементарный состав организмов моря. Л.: Изд-во АН СССР, 1935. Ч. 1. 223 с.
222. *Виноградов А.П.* Химический элементарный состав организмов моря. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1937. Ч. 2. 225 с.
223. *Остроумов Э.А., Волков И.И.* — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1967, т. 83, с. 68–82.
224. *Остроумов Э.А., Волков И.И.* — В кн.: Тихий океан. Т. 2. Осадкообразование в Тихом океане. М.: Наука, 1970, с. 269–281.
225. *Мехтиева В.Л.* — Геохимия, 1974, № 11, с. 1682–1687.
226. *Мехтиева В.Л., Панкина Р.Г., Гурьева С.М.* — В кн.: Химико-океанологические исследования. М.: Наука, 1977, с. 46–51.
227. *Goldberg E., Arrhenius G.* — Geochim. et cosmochim. acta, 1958, vol. 13, N 2/3, p. 153–212.
228. *Chow T., Goldberg E.* — Geochim. et cosmochim. acta, 1960, vol. 20, N 3/4, p. 192–198.
229. *Turekian K.* — Trans. N.Y. Acad. Sci., 1964, vol. 26, N 3, p. 312–330.
230. *Гурвич Е.Г., Богданов Ю.А., Лисицын А.П.* — Геохимия, 1978, № 3, с. 359–374.
231. *Schulze F.E., Theifelder H.* — Sitzungsber. Ges. naturforsch. Freude Berlin, 1905, N 1, S. 2–4.
232. *Dean E., Schreiber B.* — In: Initial Reports of the DSDP. Wash. (D.C.), 1978, vol. 41, p. 915–925.
233. *Arrhenius G.* — In: The sea. N.Y. etc.: Wiley Intersci., 1963, vol. 3, p. 655–727.
234. *Boström K.* — Stockholm Contr. Geol., 1973, vol. 27, N 2, p. 149–243.
235. *Гурвич Е.Г., Богданов Ю.А., Лисицын А.П.* — Геохимия, 1979, № 1, с. 108–126.
236. *Скорнякова Н.С.* — В кн.: Железо-марганцевые конкреции Тихого океана. М.: Наука, 1976, с. 190–216.
237. *Мехтиева В.Л., Рабинович А.П.* — Океанология, 1975, т. 15, № 1, с. 66–74.
238. *Briskin M., Schreiber B.* — Mar. Geol., 1978, vol. 28, N 1/2, p. 37–49.
239. *Волков И.И.* — Докл. АН СССР, 1959, т. 126, № 1, с. 163–166.
240. *Волков И.И.* — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1959, т. 33, с. 194–208.
241. *Волков И.И., Жабина Н.Н.* — В кн.: Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980, с. 5–27.
242. *Berner R.A.* — Geochim. et cosmochim. acta, 1963, vol. 27, N 5, p. 563–575.
243. *Byrne J.V., Emery K.O.* — Bull. Geol. Soc. Amer., 1960, vol. 71, N 7, p. 983–1010.
244. *Murray J.W., Grundmanis V., Smetlie W.M.* — Geochim. et cosmochim. acta, 1978, vol. 42, N 7, p. 1011–1026.
245. *Волков И.И., Остроумов Э.А.* — Докл. АН СССР, 1957, т. 114, № 4, с. 853–855.
246. *Волков И.И., Остроумов Э.А.* — Геохимия, 1957, № 4, с. 337–345.
247. *Goldhaber M.B., Kaplan I.R.* — Mar. Chem., 1975, vol. 3, N 2, p. 83–104.
248. *Almgren T., Dyrssen D., Elgquist B., Johansson O.* — Mar. Chem., 1976, vol. 4, N 4, p. 289–297.
249. *Жоров В.А., Соева Е.Е., Калашникова Ю.С., Курганова А.И.* — Геохимия, 1978, № 11, с. 1703–1709.
250. *Головин Ф.И.* — Гидрохим. материалы, 1959, т. 29, с. 179–194.
251. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.П.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
252. *Крюков П.А., Старостина Л.И., Тарасенко С.Я., Приманчук М.П.* — Геохимия, 1974, № 7, с. 1003–1013.
253. *Сретенская Н.Г.* — Геохимия, 1977, № 3, с. 430–438.
254. *Крюков П.А.* — Гидрохим. материалы, 1948, т. 14, с. 161–182.
255. *Звезднов С.С., Крюков П.А.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1960, № 9, с. 1704–1706.
256. *Левченко В.М.* — Гидрохим. материалы, 1947, т. 13, с. 187–194.
257. *Волков И.И.* — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1962, т. 54, с. 39–46.
258. *Волков И.И.* — Докл. АН СССР, 1960, т. 134, № 3, с. 676–679.
259. *Остроумов Э.А., Волков И.И., Фомина Л.С.* — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1961, т. 50, с. 93–129.
260. *Остроумов Э.А., Волков И.И., Фомина Л.С.* — В кн.: Современные

- осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 599—633.
261. *Сорокин Ю.И.* — Докл. АН СССР, 1962, т. 144, № 4, с. 914—917.
262. *Виноградов А.П., Гриненко В.А., Устинов В.И.* — Геохимия, 1962, № 10, с. 851—873.
263. *Волков И.И.* — Литология и полез. ископаемые, 1963, № 1, с. 125—130.
264. *Волков И.И., Пилипчук М.Ф.* — Литология и полез. ископаемые, 1966, № 1, с. 66—77.
265. *Волков И.И., Севастьянов В.Ф.* — В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М.: Наука, 1968, с. 120—182.
266. *Волков И.И.* — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1964, т. 67, с. 111—134.
267. *Сорокин Ю.И.* Черное море: Природа, ресурсы. М.: Наука, 1982. 216 с.
268. *Севастьянов В.Ф.* — Литология и полез. ископаемые, 1968, № 1, с. 3—15.
269. *Волков И.И., Розанов А.Г.* — Геохимия, 1984, № 1, с. 120—125.
270. *Волков И.И., Розанов А.Г., Жабина Н.Н.* — Литология и полез. ископаемые, 1983, № 6, с. 79—96.
271. *Остроумов Э.А.* — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1957, т. 22, с. 139—157.
272. *Безруков П.П.* — Докл. АН СССР, 1955, т. 103, № 2, с. 287—290.
273. *Остроумов Э.А., Шилов В.М.* — Докл. АН СССР, 1956, т. 106, № 3, с. 501—504.
274. *Gucluer S.M., Gross M.G.* — *Limnol. and Oceanogr.*, 1964, vol. 9, N 3, p. 359—376.
275. *Остроумов Э.А., Кулумбегашвили В.А.* — Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 1, с. 218—221.
276. *Cherbuliez E., Weibel R.* — *Helv. chim. acta*, 1936, vol. 19, N 4, p. 796—800.
277. *Cherbuliez E., Herzenstein A.* — *Helv. chim. acta*, 1936, vol. 19, N 4, p. 801—806.
278. *Водяницкий В.А.* — Тр. Севастоп. биол. ст. АН СССР, 1948, т. 6, с. 386—432.
279. *Остроумов Э.А., Кулумбегашвили В.А.* — Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 4, с. 981—983.
280. *Жабина Н.Н., Соколов В.С.* — Геол. журн., 1982, т. 42, № 2, с. 64—73.
281. *Zhabina N.N., Sokolov V.S.* — *Mar. Geol.*, 1982, vol. 50, N 1/2, p. 129—142.
282. *Волков И.И., Розанов А.Г., Жабина Н.Н.* — В кн.: Геохимия диагенеза осадков Тихого океана. Трансокеанский профиль. М.: Наука, 1980, с. 51—69.
283. *Скопинцев Б.А., Карпов А.В., Вершинина О.А.* — Тр. Мор. гидрофиз. ин-та АН СССР, 1959, т. 16, с. 89—111.
284. *Östlund G.H., Alexander J.* — *J. Geophys. Res.*, 1963, vol. 68, p. 3995—3997.
285. *Cline J.D., Richards F.A.* — *Environ. Sci. Technol.*, 1969, vol. 3, p. 838—843.
286. *Chen K.Y., Morris J.C.* — *Environ. Sci. Technol.*, 1972, vol. 6, p. 529—537.
287. *Айзатуллин Т.А., Скопинцев Б.А.* — Океанология, 1974, т. 14, вып. 3, с. 403—420.
288. *Almgren T., Hagström I.* — *Water Res.*, 1974, vol. 8, N 7, p. 395—400.
289. *Айзатуллин Т.А., Леонов А.В.* — Океанология, 1975, т. 15, вып. 6, с. 1026—1034.
290. *Orr W.* Biogeochemistry of sulfur. N.Y.: Spring-Verl., 1974. Vol. 11/4. 23 p.
291. *Balzer W.* — In: Marine organic chemistry. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. Co., 1981, p. 395—414.
292. *Mechtijeва V.L., Pankina R.G.* — *Stud. biophys.*, 1967, Bd. 4, S. 209—217.
293. *Мехтиева В.Л., Панкина Р.Г.* — Геохимия, 1968, № 6, с. 739—742.
294. *Мехтиева В.Л.* — Геохимия, 1971, № 6, с. 725—730.
295. *Мехтиева В.Л.* — В кн.: Химико-океанографические исследования морей и океанов. М.: Наука, 1975, с. 130—137.
296. *Мехтиева В.Л., Панкина Р.Г., Гаевилов Е.Я.* — Геохимия, 1976, № 9, с. 1419—1425.
297. *Шевякова Н.И.* Метаболизм серы в растениях. М.: Наука, 1979. 166 с.
298. *Волков И.И., Розанов А.Г.* — В кн.: Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека. М.: Наука, 1983, с. 302—376.
299. *Волков И.И., Жабина Н.Н.* — В кн.: Химико-океанологические исследования. М.: Наука, 1977, с. 150—156.
300. *Brown F.S., Baedeker M.J., Nissenbaum A., Kaplan I.R.* — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1972, vol. 36, N 11, p. 1185—1203.
301. *Василевская Н.А., Голяшин В.Н., Денисенко Н.М., Максимов О.Б.* — Океанология, 1977, т. 17, вып. 3, с. 459—467.
302. *Deroo G., Herbin J.P., Roucasse J.* et al. — In: Initial Reports of the DSDP. Wash. (D.C.), 1982, vol. 64, pt 2, p. 855—864.
303. *Страхов Н.М.* — В кн.: Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 634—644.
304. *Martin T.H., Hodgson G.W.* — *Chem. Geol.*, 1973, vol. 12, N 3, p. 189—208.
305. *Martin T.H., Hodgson G.W.* — *Chem. Geol.*, 1977, vol. 20, N 1, p. 9—25.
306. *Bestougeff M., Combaz A.* —

In: Adv. Org. Geochem. P.: Technip, 1974, p. 747-759.

307. *Roos J.D., Hodgson G.W.* — Chem. Geol., 1978, vol. 22, N 1, p. 71-78.

308. Реакция серы с органическими соединениями. Новосибирск: Наука, 1979. 368 с.

309. *Сидоренко М.* — Зап. Новорос. о-ва естествоиспытателей, 1901, т. 24, вып. 1, с. 97-119.

310. *Doelter C.* — In: Handbuch der Mineralchemie. Dresden; Leipzig, 1926, Bd. 4, S. 526.

311. *Данильченко П.Т., Чигирин Н.И.* — Тр. Особой зоол. лаб. и Севастоп. биол. ст. АН СССР, 1926, сер. 2, № 10, с. 141-191.

312. *Чухров Ф.В.* — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1936, № 1, с. 129-153.

313. *Baas-Becking L.* — Knkl. nederl. Akad. wet., 1956, bd. 59, N 3, blz. 181-189.

314. *Андрусов Н.И.* — Изв. Рус. геогр. о-ва, 1892, т. 28, № 4, с. 370-397.

315. *Feld W.* — Ztschr. angew. Chem., 1911, Bd. 24, N 3, S. 97-103.

316. *Титов А.Г.* — Изв. Ассоц. науч.-исслед. ин-тов при физ.-мат. фак. МГУ, 1928, вып. 1/2, с. 46-54.

317. *Архангельский А.Д.* — Бюл. МОИП. Отд. геол., 1934, т. 12, вып. 3, с. 431-437.

318. *Волков И.И.* — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1961, т. 50, с. 68-92.

319. *Berner R.A.* — J. Geol., 1964, vol. 72, N 3, p. 293-306.

320. *Berner R.A.* — In: Estuaries. Wash. (D.C.), 1967, p. 268-272.

321. *Rickard D.T.* — Stockholm Contr. Geol., 1969, vol. 20, p. 67-95.

322. *Roberts W.M., Walker A.L., Buchmann A.S.* — Miner. deposita, 1969, vol. 4, N 1, p. 18-29.

323. *Sweeney R.E., Kaplan I.R.* — Econ. Geol., 1973, vol. 68, N 5, p. 618-634.

324. *Досс Б.* — Ежегодник по геологии и минералогии России, 1911, вып. 13, № 5/6, с. 129-137.

325. *Doss B.* — Ztschr. prakt. Geol., 1912, Bd. 20, S. 453-458.

326. *Lepp H.* — Econ. Geol., 1957, vol. 52, N 5, p. 528-535.

327. *Волков И.И., Остроумов Э.А.* — Докл. АН СССР, 1957, т. 116, № 4, с. 645-648.

328. *Полушкина А.П., Сидоренко Г.А.* — Зап. Всес. минерал. о-ва, 1963, т. 92, № 5, с. 547-554.

329. *Полушкина А.П., Сидоренко Г.А.* — Зап. Всес. минерал. о-ва, 1968, т. 97, № 3, с. 321-324.

330. *Skinner B.J., Erd R.C., Grimaldi F.S.* — Amer. Miner., 1964, vol. 49, N 5/6, p. 543-555.

331. *Erd R.C., Evans H.T., Richter D.H.* — Amer. Miner., 1957, vol. 42, N 5/6, p. 309-333.

332. *Meyer S.H., Riggs O.L., McGlasson R.L., Sudbury J.D.* — Corrosion, 1958, vol. 14, N 2, p. 69-75.

333. *Berner R.A.* — Science, 1962, vol. 137, N 3531, p. 669.

334. *Evans H.T., Berner R.A., Milton C.* — Geol. Soc. Amer. Spec. Pap., 1962, vol. 73, p. 147.

335. *Evans H.T., Milton C., Chao E.C.* et al. — Geol. Surv., Prof. Pap., 1964, N 475-D, p. D64-D69.

336. *Clark A.H.* — Neues Jb. Miner. Monatsh., 1966, H. 10, S. 300-304.

337. *Czamanske G.K., Leonard B.F., Clark J.R.* — Amer. Miner., 1980, vol. 65, N 5/6, p. 509-515.

338. *Czamanske G.K., Erd R.C., Leonard B.F., Clark J.R.* — Amer. Miner., 1981, vol. 66, N 3/4, p. 369-375.

339. *Schrader R., Pictzsch C.* — Krist. und Techn., 1969, Bd. 4, N 3, S. 385-397.

340. *Boehm H.P., Flaig E.* — Angew. Chem., 1966, Bd. 78, N 21, S. 987.

341. *Морозов А.А., Розанов А.Г., Сидоренко Г.А.* — Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 6, с. 1352-1356.

342. *Морозов А.А., Розанов А.Г.* — Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, № 12, с. 3302-3306.

343. *Морозов А.А., Розанов А.Г.* — В кн.: Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980, с. 56-72.

344. *Розанов А.Г., Сидоренко Г.А., Зайцева Г.М.* — Литология и полез. ископаемые, 1979, № 2, с. 144-149.

345. *Clark A.H., Clark A.M.* — Neues Jb. Miner. Monatsh., 1968, Bd. 6, S. 259-268.

346. *Ward I.C.* — Revs Pure and Appl. Chem., 1970, vol. 20, p. 175-206.

347. *Козеренко С.В.* Фазовые взаимоотношения и состав сульфидов железа: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т геохимии и аналит. химии им. В.И. Вернадского АН СССР, 1972. 22 с.

348. *Розанов А.Г.* — В кн.: Исследования по химии моря. М.: Наука, 1973, с. 172-184.

349. *Rickard D.T.* — Amer. J. Sci., 1974, vol. 274, N 8, p. 941-952.

350. *Морозов А.А.* Исследование взаимодействия гидроокиси железа с сульфидной серой: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т геохимии и аналит. химии им. В.И. Вернадского АН СССР, 1980. 24 с.

351. *Berner R.A.* — Amer. J. Sci., 1967, vol. 265, N 9, p. 773-785.

352. *Power L.F., Fine B.A.* — Miner. Sci. and Eng., 1976, vol. 9, N 2, p. 106-128.

353. *Uda M.* — Amer. Miner., 1965, vol. 50, N 9, p. 1487-1489.

354. *Uda M.* — Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 1968, vol. 62, N 1, p. 14-23.

355. *Yamagushi S., Wada H.* — Krist.

- und Techn., 1971, Bd. 6, N 3, S. 353–358.
356. *Vaughan D.J., Ridout M.S.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, vol. 33, p. 741–747.
357. *Воган Д., Крейг Дж.* Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981, 576 с.
358. *Morice J.A., Rees V.C., Rickard D.T.* — J. Inorg. Chem., 1969, vol. 31, p. 3797–3802.
359. *Spender M.R., Coey J.M., Morrish A.H.* — Canad. J. Phys., 1972, vol. 50, N 19, p. 2313–2326.
360. *Yamagushi S., Katsurai T.* — Kolloid-Ztschr., 1960, Bd. 170, H. 2, S. 147–148.
361. *Yamagushi S., Wada H.* — Neues Jb. Miner. Monatsh., 1970, H. 3, S. 138–140.
362. *Hallberg R.O.* — Neues Jb. Miner. Monatsh., 1972, H. 11, S. 481–500.
363. *Flaig E., Boehm H.P., Nuber B.* — Naturwissenschaften, 1967, Bd. 54, N 19, S. 515.
364. *Розанов А.Г., Морозов А.А.* — Литология и полез. ископаемые, 1983, № 5, с. 89–101.
365. *Doyle R.W.* — Amer. J. Sci., 1968, vol. 266, N 10, p. 980–994.
366. *Berner R.A.* — Amer. J. Sci., 1970, vol. 268, N 1, p. 1–23.
367. *Лебедев Л.М.* — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1983, № 7, с. 60–75.
368. *Груздев В.С., Брызгалов И.А., Черницова Н.М., Шумкова Н.М.* — Докл. АН СССР, 1982, т. 202, № 4, с. 915–918.
369. *Остроумов Э.А., Фомина Л.С.* — Докл. АН СССР, 1959, т. 126, № 2, с. 385–388.
370. *Остроумов Э.А., Фомина Л.С.* — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1960, т. 32, с. 206–214.
371. *Остроумов Э.А., Волков И.И.* — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1961, т. 42, с. 117–124.
372. *Жабина Н.Н., Демидова Т.П., Волков И.И.* — Литология и полез. ископаемые, 1983, № 1, с. 101–120.
373. *Мигдисов А.А., Черковский С.Л., Гриненко В.А.* — Геохимия, 1974, № 10, с. 1482–1502.
374. *Berner R.A.* — In: Black Sea — geology, chemistry and biology. Tulsa (Okla): Publ. AAPG, 1974, p. 524–531.
375. *Волков И.И., Розанов А.Г., Ягодинская Т.А.* — Докл. АН СССР, 1971, т. 197, № 1, с. 195–198.
376. *Лейн А.Ю., Сидоренко Г.А., Волков И.И., Шевченко А.Я.* — Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 3, с. 698–700.
377. *Лейн А.Ю.* — В кн.: Литология и геохимия осадков Тихого океана. Трансокеанский профиль. М.: Наука, 1979, с. 75–85.
378. *Блажчишин А.И.* — В кн.: Геология Балтийского моря. Вильнюс: Мокслас, 1976, с. 239–244.
379. *Bischoff D.L.* — In: Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea. N.Y.: Springer-Verlag, 1969, p. 368–401.
380. *Bøggild O.B.* — In: Report on the Danish Oceanogr. Exped., 1908–1910 to the Mediterranean and Adjacent Seas. Copenhagen, 1912, vol. I(III), p. 255–269.
381. *Бутузова Г.Ю.* — Литология и полез. ископ., 1969, № 4, с. 3–16.
382. *Migdisov A.A., Belyi V.M., Barskaja N.Y., Grinenko V.A.* — In: Initial Reports of the DSDP. Wash. (D.C.), 1983, vol. 70, p. 333–341.
383. *Волков И.И., Тихомирова А.А.* — Литология и полез. ископаемые, 1966, № 4, с. 24–37.
384. *Страхов Н.М.* — Литология и полез. ископаемые, 1971, № 3, с. 3–17.
385. *Волков И.И.* — Литология и полез. ископаемые, 1973, № 2, с. 3–22.
386. *Страхов Н.М.* — В кн.: К познанию диагенеза осадков. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 92–119.
387. *Кизельштейн Л.Я.* — Литология и полез. ископаемые, 1982, № 6, с. 113–117.
388. *Hallberg R.O., Wadsten T.* — Amer. Miner., 1980, vol. 65, N 1/2, p. 200–204.
389. *Bøggild O.B.* — Medd. Dan. geol. foren., 1911, bd 3, N 13/17, s. 25–32.
390. *Батурина Г.Н.* Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978, 232 с.
391. *Волков И.И., Фомина Л.С.* — Литология и полез. ископаемые, 1972, № 2, с. 18–24.
392. *Kaplan I.R., Sweeney R.E., Nissenbaum A.* — In: Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea. N.Y.: Springer-Verlag, 1969, p. 474–498.
393. *Nissenbaum A., Swaine D.J.* — Geochim. et cosmochim. acta, 1976, vol. 40, N 6, p. 809–816.
394. *Волков И.И.* — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1973, т. 63, с. 148–171.
395. *Manheim F.T.* — Geochim. et cosmochim. acta, 1961, vol. 25, N 1, p. 52–70.
396. *Calvert S.E., Price N.B.* — Nature, 1970, vol. 227, N 5258, p. 593–595.
397. *Hallberg R.O.* — Merentutkimuslaitok. julk., 1974, N 238, s. 3–16.
398. *Hallberg R.O.* 2nd Soviet-Swedish Symposium on the pollution of the Baltic. — Ambio Spec. Rep., 1976, N 4, p. 139–147.
399. *Батурина Г.Н., Коченов А.В., Шимкус К.М.* — Геохимия, 1967, № 1, с. 41–50.
400. *Липилчук М.Ф.* — В кн.: Гидрологические и геологические исследования Средиземного и Черного морей. М.: Ин-т океанологии АН СССР, 1975, с. 305–320.

401. Пилипчук М.Ф., Волков И.И. — Литология и полез. ископаемые, 1968, № 4, с. 5—27.
402. Волков И.И., Соколова Е.Г. — Литология и полез. ископаемые, 1976, № 1, с. 38—56.
403. Глаголева М.А., Коннов В.А., Парахоны Ю.П., Ягодинская Т.А. — Литология и полез. ископаемые, 1976, № 6, с. 47—66.
404. Волков И.И. — В кн.: Геохимия диагенеза осадков Тихого океана. Трансокеанский профиль. М.: Наука, 1980. 144—168.
405. Страхов Н.М., Волков И.И., Лисицына Н.А. — Литология и полез. ископаемые, 1973, № 3, с. 3—28.
406. Волков И.И., Розанов А.Г., Жабина Н.Н. — В кн.: Литология и геохимия осадков Тихого океана. Трансокеанский профиль. М.: Наука, 1979, с. 127—142.
407. Miller A.R., Densmore C.D., Degens E.T. et al. — Geochim. et cosmochim. acta, 1966, vol. 30, N 3, p. 341—359.
408. Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea/Ed. E.T. Degens, D.A. Ross. N.Y.: Springer-Verlag, 1969. 600 p.
409. Бутузова Г.Ю., Лисицына Н.А. — Литология и полез. ископаемые, 1983, № 3, с. 16—32.
410. Backer H., Richter H. — Geol. Rdsch., 1973, Bd. 62, N 3, S. 697—741.
411. Бутузова Г.Ю., Лисицына Н.А., Александрова В.А., Шурыгина Е.В. — Литология и полез. ископаемые, 1980, № 3, с. 24—41.
412. Backer H. — Geol. Jb., 1976, Bd. 17, S. 151—172.
413. Emery K.O., Hunt J.M., Hays E.E. — In: Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea. N.Y.: Springer-Verlag, 1969, p. 557—574.
414. Zhabina N.N., Volkov I.I. — In: Environmental biogeochemistry and geomicrobiology. Ann Arbor (Mich.), 1978, vol. 3, p. 735—748.
415. Brockamp O., Goulart E., Harder H., Heydemann A. — Contribs. Miner. and Petrol., 1978, vol. 68, N 1, p. 85—88.
416. Francheteau J., Needham H.D., Chankroune P. et al. — Nature, 1979, vol. 277, N 5698, p. 523—528.
417. Holland H.D. — In: UNESCO Intern. Symp. metallog. mafic and ultramafic compl.: East. Meditter. — West. Asia Area, and comp. similar metallog. environ: world, Atheus, Oct. 9—11, 1980. Atheus, 1981, vol. 3, p. 375. Цит. по Р.Ж. Геол., 1982, реф. 6В373.
418. Oudin E. — In: Resume princ. result. sci. et techn. serv. geol. nat., 1981. Bur. rech. geol. et min. P., s.a., p. 67—68. Цит. по РЖ Геол., 1983, реф. 6В50.
419. Lalou C., Bricquet E. — C.r. Acad. sci. D, 1980, vol. 200, N 12, p. 819—822.
420. Finkel R.C., Macdougall J.D., Chung V.C. — Geophys. Res. Lett., 1980, vol. 7, N 9, p. 685—688. Цит. по Р.Ж. Геол., 1981, реф. 4В134.
421. Haymon R.M., Kastner M. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1981, vol. 53, N 3, p. 363—381.
422. Oudin E. — Mar. Mining, 1983, vol. 4, N 1, p. 39—72.
423. Hekinian R., Fevrier M., Bishoff J.L. et al. — Science, 1980, vol. 207, N 4438, p. 1433.
424. Arnold M., Sheppard S. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1981, vol. 56, p. 148—156.
425. Calvert S.E., Batchelor C.H. — In: Initial Reports of the DSDP. Wash. (D.C.), 1978, vol. 42, pt 2, p. 527—539.
426. Lew M. — Chem. Geol., 1981, vol. 33, p. 205—224.
427. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. М.: Недра, 1965. 272 с.
428. Volkov I.I., Fomina L.S. — In: The Black Sea — geology, chemistry and biology. Tulsa (Okla): Publ. AAPG, 1974, p. 456—476.
429. Страхов Н.М., Залманзон Э.С. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1955, № 1, с. 34—51.
430. Залманзон Э.С. — В кн.: Методы изучения осадочных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1957, т. 2, с. 53—69.
431. Соколов В.С. — В кн.: Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980, с. 29—42.
432. Rozanov A.G., Volkov I.I., Yagodinskaya T.A. — In: The Black Sea — geology, chemistry and biology. Tulsa (Okla), 1974, p. 532—541.
433. Блажчишин А.И. — В кн.: Геология Балтийского моря. Вильнюс: Мокслас, 1976, с. 255—287.
434. Thode H.G., Kleerekoper H., McElcheran D. — Research, 1951, vol. 4, N 12, p. 581—582.
435. Kaplan I.R., Rittenberg S.C. — J. Gen. Microbiol., 1964, vol. 34, N 2, p. 195—212.
436. Nakai N., Jensen M.L. — Geochim. et cosmochim. acta, 1964, vol. 28, N 12, p. 1893—1912.
437. Гриненко В.А. — В кн.: Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979, с. 468—494. (Сер. Океанология).
438. Thode H.G., Harrison A.G., Monstert J. — Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1960, vol. 44, N 11, p. 1809—1817.
439. Леин А.Ю., Гриненко В.А., Мигдисов А.А. — В кн.: Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека. М.: Наука, 1983, с. 377—401.
440. Леин А.Ю., Кудрявцева А.И., Матросов А.Г., Зякун А.М. — В кн.:

Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976, с. 179—185.

441. *Иванов М.В., Леин А.Ю.* — В кн.: Геохимия диагенеза осадков Тихого океана. Трансокеанский профиль. М.: Наука, 1980, с. 117—137.

442. *Мигдисов А.А., Гурин Ю.П., Гриненко В.А.* — В кн.: Всесоюз. симпозиум по стабильным изотопам в геохимии: Тез. докл. М.; 1978, с. 298—299.

443. *Гриненко В.А.* — В кн.: Геохимия диагенеза осадков Индийского океана. М.: Ин-т океанологии АН СССР, 1983, с. 74—81.

444. *Corteci G.* — *Mar. Geol.*, 1975, vol. 19, N 5, p. M69—M74.

445. *Jørgensen B.B.* — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1979, vol. 43, p. 363—374.

446. *Архангельский А.Д., Страхов Н.М.* Геологическое строение и история развития Черного моря. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1938. 200 с.

447. *Страхов Н.М.* — В кн.: Образование осадков в современных водоемах. М.: Изд-во АН СССР, 1954, с. 81—136.

448. *Глаголева М.А.* — В кн.: Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 448—476.

449. *Shimkus K.M., Trimonis E.S.* — In: *The Black Sea — geology, chemistry and biology.* Tulsa (Okla): Publ. AAPG, 1974, p. 249—278.

450. *Тримонис Э.С.* — В кн.: Гидрологические и геологические исследования Средиземного и Черного морей. М.: Ин-т океанологии АН СССР, 1975, с. 182—195.

451. *Хрусталеv Ю.П., Щербаков Ф.А.* Позднетвертичные отложения Азовского моря и условия их накопления. Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1974, 149 с.

452. *Хрусталеv Ю.П., Александрова З.В., Толоконникова Л.И.* — В кн.: Географические аспекты изучения гидрологии и гидрохимии Азовского бассейна. Л.: Геогр. о-во СССР, 1981, с. 115—125.

453. *Лисицына Н.А., Бутузова Г.Ю., Дворецкая О.А.* — Литология и полез. ископаемые, 1976, № 6, с. 31—46.

454. *Лисицына Н.А., Бутузова Г.Ю.* — В кн.: Литология и геохимия осадков Тихого океана. Трансокеанский профиль. М.: Наука, 1979, с. 7—117.

455. *Van Andel T.H.* — In: *Marine geology of the Gulf of California.* Illinois, 1964, p. 216—310. (*Amer. Assoc. Petrol. Geol.; Mem.* 3).

456. *Леин А.Ю.* — В кн.: Геохимическая деятельность микроорганизмов в осадках Тихого океана. Пущино: НЦБИ АН СССР, 1981, с. 7—50.

457. *Лисицына Н.А., Бутузова Г.Ю.* — Литология и полез. ископаемые, 1982, № 3, с. 23—30.

458. *Лисицына Н.А., Бутузова Г.Ю.* — В кн.: Геохимия диагенеза осадков Индийского океана. М.: Ин-т океанологии АН СССР, 1983, с. 6—25.

459. *Paropakari A.L., Rao Ch.M., Murty P.S.N.* — *Ind. J. Mar. Sci.*, 1978, vol. 7, N 1, p. 8—11.

460. *Masuzawa T., Kitano Y., Wada H.* — *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 1979, vol. 26/27, p. 1—17.

460a. *Sweeney R.E., Kaplan J.R.* — *Mar. Chem.*, 1980, vol. 9, N 3, p. 165—174.

461. *Filipek L.H., Owen R.M.* — *Chem. Geol.*, 1981, vol. 33, N 3/4, p. 181—204.

462. *Goldhaber M.B.* Equilibrium and dynamic aspects of the marine geochemistry of sulfur: Ph. D. thesis/ Univ. Cal. Los Angeles, 1974. 366 p.

463. *Meuybeck M.* — *Rev. geol. dynam. et geogr. phys.*, 1979, vol. 21, fasc. 3, p. 215—246.

464. *Иванов М.В., Гриненко В.А., Рабинович А.Л.* — В кн.: Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека. М.: Наука, 1983, с. 281—301.

465. *Рябошанко А.Г.* — В кн.: Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека. М.: Наука, 1983, с. 170—225.

466. *Гордеев В.В.* — Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 5, с. 1227—1230.

467. *Леин А.Ю.* — В кн.: Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека. М.: Наука, 1983, с. 87—113.

468. *Мировой водный баланс и водные ресурсы Земли.* Л.: Гидрометеоиздат, 1974. 638 с.

469. *Garrels R.M., Mackenzi F.T.* — *Mar. Chem.*, 1972, vol. 1, N 1, p. 27—41.

470. *Martin J.-M., Meuybeck M.* — In: *Biogeochemistry of estuarine sediments.* P.: UNESCO Press, 1978, p. 95—110.

471. *Лопатин Г.В.* — *Природа*, 1950, № 7, с. 19—28.

472. *Лисицын А.П.* — *Литология и полез. ископаемые*, 1977, № 6, с. 3—22.

473. *Скопинцев Б.А., Полова Т.П.* — *Тр. Геол. ин-та АН СССР*, 1963, вып. 97, с. 165—181.

474. *Самойлов И.В.* Устья рек. М.: Географиздат, 1952. 527 с.

475. *Лисицын А.П.* — В кн.: Лавинная седиментация в океане. Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1982, с. 3—59.

476. *Левитан М.А.* — *Литология и полез. ископаемые*, 1979, № 5, с. 3—18.

477. *Левитан М.А., Логвиненко Н.В.* — *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1981, № 3, с. 134—143.

478. *Гордеев В.В., Лисицын А.П.* — Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 1, с. 225—228.

479. *Богданов Ю.А., Лисицын А.П.,*

Мигдисов А.А. и др. — В кн.: Металлоносные осадки юго-восточной части Тихого океана. М.: Наука, 1979, с. 249—276.

480. *Terashima Sh., Nakao S., Mochizuki T.* — Bull. Geol. Surv. Jap., 1982, vol. 33, N 3, p. 111—123.

481. *Terashima Sh., Nakao S., Miya N.* — Bull. Geol. Surv. Jap., 1982, vol. 33, N 8, p. 369—379.

482. *Волков И.И.* — Литология и полез. ископаемые, 1981, № 3, с. 25—34.

483. *Богоров В.Г.* Планктон Мирового океана. М.: Наука, 1974. 320 с.

484. *Зенкевич Л.А., Филатова З.А., Беляев Г.М. и др.* — Бюл. МОИП. Отд. биол., 1971, т. 76, № 3, с. 27—34.

485. *Безруков П.Л., Емельянов Е.М., Лисицын А.П., Романкевич Е.А.* — Океанология, 1977, т. 17, вып. 5, с. 850—854.

486. *Garrels R.M., Perry E.A.* — In: The sea. N.Y.: Wiley Intersci., 1974, vol. 5, p. 303—336.

487. *Degens E.T., Mopper K.* — In: Chemical oceanography. N.Y.: Acad. Press., 1976, vol. 6, p. 59—113.

488. *Holland H.D.* The chemistry of the atmosphere and oceans. N.Y.: Wiley Intersci., 1978. 315 p.

489. *Walsh J.J.* — In: Carbon dioxide effects research and assessment program conference. US Dep. Energy, 1980, vol. 011 Proc. carbon dioxide and climate res. program conf., p. 245—260.

490. *Wollast R., Billen I.* — In: Carbon dioxide effects research and assessment program conference. US Dep. Energy, 1981, vol. 016. Flux of organic carbon by rivers to the ocean, p. 331—359.

491. *Mackenzie F.T.* — In: Carbon dioxide effects research and assessment program conference. US Dep. Energy, 1981, vol. 016. Flux of organic carbon by rivers to the ocean, p. 219—269.

492. *Лисицын А.П.* — Докл. АН СССР, 1955, т. 103, № 2, с. 299—302.

493. *Старикова Н.Д.* — Докл. АН СССР, 1956, т. 106, № 3, с. 519—522.

494. *Леин А.Ю.* — В кн.: Всесоюз. совещ. по геохимии углерода: Тез. докл. М.: ГЕОХИ, 1981, с. 280—282.

495. *Леин А.Ю., Иванов М.В.* — В кн.: Литология на новом этапе развития геологических знаний. М.: Наука, 1981, с. 62—76.

496. *Леин А.Ю.* — Геохимия, 1983, № 11, с. 1634—1639.

497. *Волков И.И.* — Геохимия, 1984, № 4, с. 592—597.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора	3
От автора	5
Введение	7
Глава 1. Микробиологические основы осадочной геохимии серы	9
1.1. Видовой состав микроорганизмов, восстанавливающих сульфаты до сероводорода	11
1.2. Механизм сульфатредукции	12
1.3. Видовой состав микроорганизмов, окисляющих сульфиды до сульфатов	14
1.4. Механизмы процессов окисления сероводорода	16
1.5. Распространенность бактерий биогеохимического цикла серы в современных осадках	18
1.6. Интенсивность процесса бактериальной сульфатредукции в осадках	24
Глава 2. Основные закономерности превращения органического вещества в раннем диагенезе современных осадков	28
2.1. Основные закономерности превращения органического вещества в седиментогенезе	28
2.2. Соотношение аэробного и анаэробного распада органического вещества в диагенезе	30
2.3. Превращения органического вещества при аэробном распаде	33
2.4. Превращения органического вещества при анаэробном распаде	35
2.5. Кинетика минерализации органического вещества в осадках	37
Глава 3. Сульфатная сера в осадках океана	43
3.1. Сульфаты в иловой воде осадков	44
3.2. Характер распределения сульфатов в иловой воде и другие формы серы	56
3.3. Сульфатредукция — основной процесс анаэробной минерализации органического вещества	59
3.4. Сульфатредукция — основной процесс метаморфизации состава иловых вод	64
3.5. Сульфаты в твердой фазе осадков	70
Глава 4. Восстановленные формы серы в иловых водах осадков (сероводород, тиосульфаты)	79
4.1. Состояние сероводорода в морской и иловой водах	80
4.2. Распределение свободного сероводорода в	83
4.3. Распределение тиосульфатов	94
Глава 5. Восстановленные формы серы в осадках океана	100
5.1. Элементарная сера	100
5.2. Органическая сера	101
5.2.1. Сера в живых морских организмах	102
5.2.2. Диагенетическая органическая сера	108

Глава 6.	Закономерности образования, минеральный и химический состав сульфидов железа в осадках	118
6.1.	Кислоторастворимые сульфиды железа	118
6.2.	Конкреции сульфидов железа	135
6.3.	Пирит	153
Глава 7.	Общая восстановленная сера и факторы, определяющие ее накопление в осадках	162
7.1.	Состав суммы производных H_2S	162
7.2.	Характер накопления общей восстановленной серы	165
7.3.	Взаимосвязь между содержанием органического вещества и накоплением восстановленной серы	170
7.4.	Реакционноспособное железо осадков и его роль в накоплении восстановленной серы	174
7.5.	Исходное содержание сульфатов и накоплением восстановленной серы	182
7.6.	Влияние сероводородного заражения наддонной воды на накопление восстановленной серы	184
Глава 8.	Геохимия изотопов серы в осадках	186
8.1.	Бактериальный сероводород — источник восстановленных форм серы	188
8.2.	Величина изотопного фракционирования серы	189
8.3.	Закономерности изменения изотопного состава соединений серы по вертикали осадков	198
8.4.	Изотопы серы в бассейнах с резко меняющимися условиями осадконакопления	205
Глава 9.	Общие закономерности распределения серы в осадках	209
9.1.	Черное и Азовское моря	209
9.2.	Профили океанских осадков	214
9.2.1.	Распределение восстановленной серы в осадках океанских профилей	214
9.2.2.	Накопление абсолютных масс серы	225
9.3.	Среднее содержание восстановленной серы и органического вещества в осадках основных геоморфологических зон океана	227
Глава 10.	Основные составляющие баланса серы в Мировом океане	231
10.1.	Поступление серы в океан	231
10.2.	Массы осадочного материала и закономерности его распределения на дне океана	233
10.3.	Поток серы сульфатов из воды в донные отложения	235
10.3.1.	Сульфаты иловой воды	236
10.3.2.	Сульфаты в твердой фазе осадков	238
10.3.3.	Суммарный поток серы сульфатов из воды в осадки	239
10.4.	Ежегодное накопление восстановленной серы в осадках	241
10.5.	Суммарный поток общей серы в осадки и элементы баланса ее в Мировом океане	244
10.6.	Скорость захоронения органического вещества в осадках океана и расход его на процессы анаэробного диагенеза	247
Заключение	255	
Литература	258	

**Игорь Иванович
Волков**

**ГЕОХИМИЯ СЕРЫ
В ОСАДКАХ ОКЕАНА**

*Утверждено к печати
Институтом океанологии
им. П.П. Ширшова
Академии наук СССР*

**Редактор издательства
Т.П. Трифонова**

**Художник
Ю.М. Славнова**

**Художественный редактор
Г.П. Валлас**

**Технический редактор
Г.П. Каренина**

**Корректор
В.П. Крылова**

ИБ № 27422

Подписано к печати 26.12.84. Т — 20450
Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Универс. Печать офсетная
Усл.печ.л. 17,0 + 0,4 вкл. Усл.кр.-отт. 17,7
Уч.-изд.л. 21,9. Тираж 750 экз. Тип.зак. 2181
Цена 3 р. 40 к.

**Издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485
Профсоюзная ул., д. 90**

**Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12**

Опечатки и исправления

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
52	12,13 стр.	в качестве анаэроб- ного распада основ- ного процесса ОВ, большей среды содержания, 11,3	в качестве основного процесса анаэробного распада ОВ, с большей серы содержания ОВ, 111,3
53	12 стр.		
103	19 стр.		
109	21 стр.		
242	31 стр.		
261	10 стр.	Гершанович Е.Д.	Гершанович Д.Е.

ГОТОВЯТСЯ К ВЫПУСКУ СЛЕДУЮЩИЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКА»

Континентальный и океанский рифтогенез.
20 л.

В книге проанализированы процессы рифтогенеза в современных океанах и на континентах, а также развитие рифтогенных структур прошлых эпох. На основании такого анализа рассмотрены модели рифтогенных процессов и их роль в эволюции земной коры и формировании ряда полезных ископаемых.

Для океанологов, геологов, изучающих рифтогенез.

Проблемы литологии мирового океана. Минералогия и геохимия Тихого океана. 28 л.

В книге изложены результаты изучения минералогии и геохимии мезозойских и кайнозойских отложений Тихого океана. Дана детальная характеристика геохимических особенностей основных этапов эволюции седиментации. Показана специфика формирования гидротермальных руд тяжелых металлов в рифтовых зонах океана.

Для геологов и океанологов.

Для получения книг почтой заказы просим направлять по адресам:

117464 Москва, В-464, Мичуринский проспект, 12; 197110 Ленинград, П-110, Петрозаводская ул., 7; 630090 Новосибирск, 90, Морской проспект, 22; 252030 Киев, 30, ул. Пирогова, 4 и другие магазины "Академкнига".



«НАУКА»