

И. И. Волков и Э. А. Остроумов

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ТИХОГО ОКЕАНА

При химических реакциях, протекающих в морских осадках в процессе их диагенеза, соединения серы играют важную роль, давая начало ряду аутигенных минералов морского дна. Источником образования различных форм соединений серы в море является морская вода, содержащая серу в виде сульфатов.

Донные отложения морей и океанов также содержат сульфаты. При изучении различных форм соединений серы в морских и океанических отложениях нами было определено и общее содержание серы сульфатов [5, 6, 7]. В результате было установлено, что содержание их по различным горизонтам осадков подвержено некоторым колебаниям.

О. В. Шишкина [8, 9, 10], проводя исследование иловых вод морских и океанических осадков, в числе других компонентов определяла также и сульфаты и установила колебания в их содержании в осадках разного возраста.

Основываясь на проведенных наблюдениях, можно было предположить, что сульфаты содержатся в основном в жидкой фазе осадков, т. е. в иловой воде. В твердой фазе осадков сульфаты могут присутствовать в виде сульфата бария, так как барий в небольших количествах (0,06—0,2% BaO) был обнаружен в океанических отложениях [4]. Однако, с точки зрения исследования распределения сульфатов между иловой водой и твердой фазой, сульфаты, связанные в виде $BaSO_4$, не имеют большого значения ввиду их относительной неподвижности. Что касается распределения подвижных сульфатов между твердой фазой осадка и иловой водой, то указаний по этому вопросу мы в литературе не нашли.

Учитывая необходимость работы со свежим материалом, мы провели исследования распределения сульфатов (их подвижных форм) в донных отложениях Тихого океана во время 26-го рейса на борту «Витязя». Этот рейс можно схематически представить в виде двух меридиональных разрезов от сороковых широт северного полушария до сороковых южного. Таким образом мы могли охватить большое число различных типов осадков. До последнего времени в экспедиционных условиях подобных исследований не проводили, так как классический весовой метод при этом применить нельзя, а существующие объемные методы при определении малых количеств сульфатов давали столь большие отклонения, что результаты совершенно обесценивались.

Для определения сульфатов был использован описанный нами ранее метод [3], основанный на восстановлении сульфатов до сероводорода с последующим иодометрическим окончанием. Для определения сульфатов в условиях корабельной лаборатории была принята следующая методика.

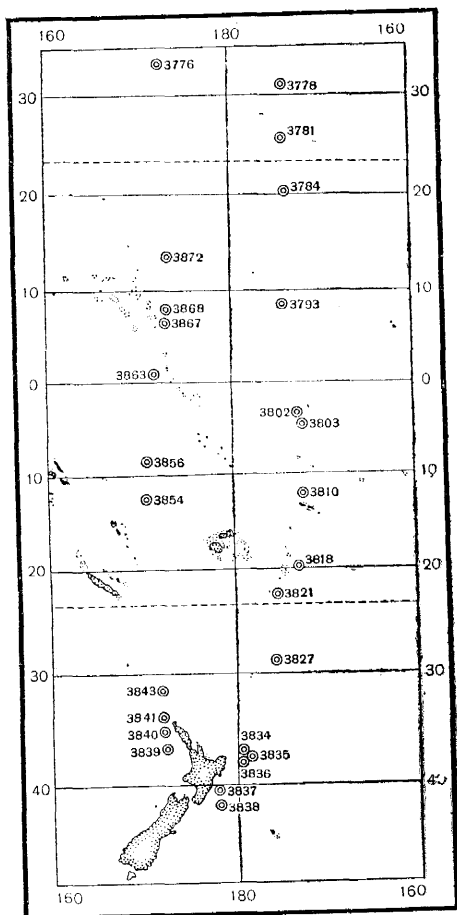
Навеску ила около 10 г, взятую с точностью до 5 мг на аптечных весах, обрабатывали соляной кислотой (20 мл HCl уд. в. 1,12 + 30 мл воды) при нагревании. После охлаждения жидкость вместе с нерастворимым остатком переносили в мерную колбу на 100 мл, доводили до метки, перемешивали и давали отстояться. От прозрачной жидкости отбирали пипеткой 10 мл, помещали в патрон аппарата для восстановления, упаривали досуха на водяной бане и проводили определение сульфатов по указанному методу. Из отдельной пробы ила одновременно проводили определение влажности.

Для определения сульфатов в иловой воде пробу натурального ила отжимали на гидравлическом прессе. От полученной воды отбирали пипеткой 5 мл, помещали в мерную колбу на 100 мл, подкисляли 1 мл HCl (уд. в. 1,12), доводили до метки. Затем отбирали пипеткой 10 мл, помещали в патрон и далее вели работу, как указано выше. Станции, на которых был взят материал для исследования, указаны на схематической карте (рис. 1).

В начале исследования мы неоднократно замечали, что в колонках глинистых отложений повышенное содержание сульфатной серы на отдельных горизонтах совпадает с повышенным содержанием карбонатов. На основании этого явилось предположение, что одним из источников повышенного содержания сульфатов в донных осадках является принос их с карбонатным материалом, тем

более, что отмечены случаи относительно высокого содержания сульфатов в морском карбонатном материале биогенного происхождения. Например, для кораллов А. П. Виноградов [1] приводит содержание CaSO_4 от 0,06 до 5,43% в расчете на зольный остаток; при этом максимальное содержание CaSO_4 относится к *Gorgonia Subfruticosa* Dana из района о-вов Фиджи (5,43%). В створках раковин, по указаниям того же автора, также содержатся сульфаты. Содержание CaSO_4 для некоторых из них в расчете на зольный остаток составляет: *Brachioroda* от 0,36 до 8,37%, *Serpharopoda* от 0,17 до 1,46%, *Ostrea edulis* от 1,45 до 2,0%.

Для выяснения вопроса о приносе сульфатов в донные отложения с карбонатным материалом нами были исследованы некоторые виды карбонатного материала, участвующие в осадкообразовании.



Прежде всего свежесобранные образцы промывали декантацией дистиллированной водой для удаления морской воды (до прекращения реакции на хлор-ион). От промытых, высушенных и измельченных образцов отбирали навески примерно по 10 г, растворяли их в соляной кислоте и переносили в мерную колбу. Для определения брали аликвотные части. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Станция	Глубина, м	Характеристика материала	S сульфатов, %	В пересчете на CaSO ₄ , %
3843	1941	Глобигериновый песок	0,054	0,229
3821	1321	Глобигериновый ил с примесью птеропод .	0,053	0,225
3803	1376	Глобигериновый песок с примесью кораллового песка		
		1. Тонкая фракция	0,157	0,667
		2. Грубая фракция	0,190	0,807
3776	4249	Раковины птеропод		
		1. <i>Cuvierina columnella</i>	0,038	0,161
		2. <i>Cavolina gibbosa</i>	0,028	0,119
		3. <i>Cavolina globulosa</i>	0,057	0,242
		Барьерный риф о-ва Вити-Леву		
		1. Живые кораллы (<i>Madreporaria</i>) . .	0,232	0,986
		2. Живые кораллы (<i>Madreporaria</i>) . .	0,194	0,824
3841	159	Обломки живых и мертвых кораллов, крупный коралловый песок, обломки створок раковин		
		1. Живые кораллы (<i>Madreporaria</i>) . . .	0,184	0,782
		2. Мертвые кораллы	0,205	0,871
		3. Коралловый песок с примесью обломков раковин	0,349	1,483
		Пляж о-ва Вити-Леву		
		Раковина (<i>Anadara</i>)	0,088	0,374
		Пляж о-ва Новая Каледония		
		Раковина (<i>Anadara</i>)	0,090	0,382

Так как сульфаты, очевидно, связаны с кальцием, то мы сочли уместным дать кроме величин серы сульфатов еще и пересчет ее на CaSO₄.

Как видно из полученных результатов, исследованный известковый осадкообразующий материал содержит довольно значительное количество сульфатов. Особенно велико содержание их в кораллах и в коралловом песке с примесью обломков раковин.

Необходимо отметить, что в одном и том же материале, но в более крупных частицах содержание сульфатной серы выше, нежели в более

Таблица 2 (продолжение)

Горизонт, см	Краткая характеристика осадка	Влаж- ность, %	S сульфатная, %			CaCO ₃ , %
			в осадке в расчете на влагу	в иловой воде	в твердой фазе осад- ка	
152—172	Такой же ил, но более пятнистый; пятна серого, светло-серого и кремового цвета с бурым оттенком . .	53,48	0,136	0,097	0,045	51,35
202—220	Ил глобигериновый кремового цвета с редкими пятнами сероватого оттенка . .	52,46	0,147	0,097	0,055	68,47
262—281	Ил глобигериновый с примесью глинистого материала кремового цвета, плотный .	53,43	0,139	0,097	0,048	20,37

Станция 3856. Глубина 5225 м, колонка 252 см

2—15	Придонная вода Ил глинистый сверху, полужидкий; пластичный, однородный, коричнево-шоколадного цвета	— 71,41	— 0,106	0,086 0,111	— 0,000	— 0,41
42—60	Такой же ил, но гораздо более плотный	65,68	0,129	0,097	0,061	1,36
102—120	То же	70,35	0,098	0,093	0,012	1,45
162—180	» »	67,72	0,129	0,100	0,061	0,00
222—240	» »	68,31	0,122	0,113	0,019	0,045

Станция 3863. Глубина 4344 м, колонка 405 см

2—10	Придонная вода Ил глобигериновый кремового цвета, сверху полужидкий, далее более плотный	— 50,61	— 0,141	0,107 0,100	— 0,042	— 81,45
42—55	Ил глобигериновый светло-кремового цвета	49,39	0,163	0,105	0,057	82,05
122—140	То же	47,36	0,162	0,109	0,048	80,41
202—220	» »	45,16	0,164	0,099	0,053	86,46
322—334	» »	43,39	0,158	0,097	0,047	85,87
365—380	Ил глобигериновый светло-кремового цвета с неправильными мелкими включениями светло-коричневого цвета	47,20	0,147	0,103	0,039	78,50

Станция 3867. Глубина 4795 м, колонка 190 см

2—15	Придонная вода Ил глобигериновый белого цвета	— 39,46	— 0,206	0,096 0,106	— 0,065	— 91,73
------	--	------------	------------	----------------	------------	------------

Таблица 2 (окончание)

Горизонт, см	Краткая характеристика осадка	Влаж- ность, %	S сульфатная, %			СаСО ₃ , %
			в осадке в расчете на влагу	в иловой воде	в твердой фазе осад- ка	
17—29	Ил глобигериновый сло- истый, прослой бурого, бело- го и кремowego цвета . . .	55,81	0,156	0,103	0,067	91,55
48—56	Ил глобигериновый белого цвета	56,28	0,167	0,110	0,073	61,49
102—120	Ил глинистый бурого цве- та с редкими неправильны- ми желтовато-охристыми пятнами	76,84	0,119	0,108	0,036	7,87
162—172	Ил карбонатный с при- месью глинистого материала светло-бурого цвета с непра- вильными пятнами и про- слоями кремowego цвета . .	61,82	0,140	0,092	0,078	69,13

фазе осадка. В данном случае можно предполагать, что сульфаты ассоциированы с глинистым веществом осадка, образуя соединения возможно близкие по своему характеру к сульфоалюминату кальция (соль Деваля).

Станция 3818 (глубоководная впадина Тонга). Отложения представлены глинистым илом с примесью алеврита. В твердой фазе осадка сульфаты отсутствуют. Иловая вода содержит 0,10% серы сульфатов, что не выходит за пределы ее среднего содержания.

Станция 3827 (глубоководная впадина Кермадек, рис. 2, е). Осадок представляет собой глинистый ил. В твердой фазе осадка сульфатная сера присутствует только в верхних горизонтах. Иловая вода содержит в среднем 0,08—0,10% серы сульфатов.

Таким образом, по характеру распределения сульфатов мы можем разделить осадки исследованной нами части океана на три типа: карбонатные, глинистые и смешанные (переходные между первыми двумя типами).

В карбонатных осадках колебания общего содержания сульфатов по вертикали определяются характером распределения карбонатов. В твердую фазу осадка сульфаты приносятся с карбонатным материалом в процессе седиментации. Вследствие процесса выщелачивания содержание сульфатов в твердой фазе к низу колонки постепенно падает; в связи с этим увеличивается содержание их в иловой воде. Этот процесс можно хорошо проследить по кривым распределения серы сульфатов в твердой фазе и иловой воде, которые в принципе являются зеркальным изображением друг друга (рис. 2, а, б, в).

В осадках смешанного типа (глинисто-карбонатных) еще более резко видна зависимость содержания сульфатов от распределения карбонатного материала. В этом случае общее количество сульфатной серы в основном зависит от содержания ее в твердой фазе осадка (рис. 2, г).

Глинистые осадки, приуроченные к более глубоким частям океана, характеризуются малым содержанием карбонатов, так как они растворяются на этих глубинах. Таким образом, поступление в осадки сульфатов, носителем которых является карбонатный материал, весьма незначительно. В этом случае твердая фаза содержит сульфаты, очевидно,

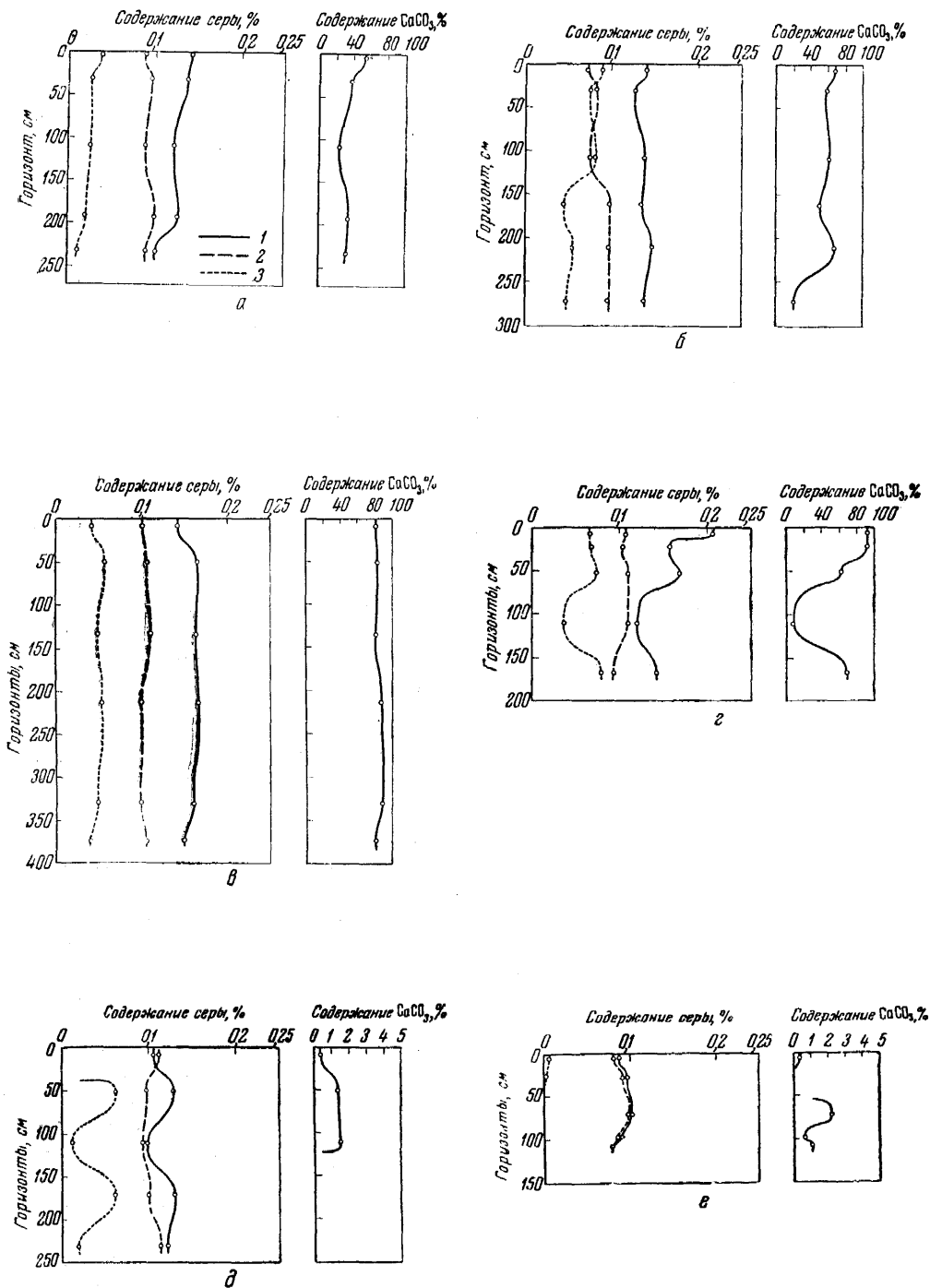


Рис. 2. Распределение сульфатной серы и карбоната кальция в осадках по вертикали

1 — в натуральном иле в расчете на влагу, 2 — в иловой воде, 3 — в твердой фазе осадка;
а — станция 3840, *б* — станция 3854, *в* — станция 3863, *г* — станция 3867, *д* — станция 3856,
е — станция 3827

ассоциированные с глинистым материалом в форме сульфоалюмината кальция, чем и могут быть объяснены колебания в содержании сульфатов по отдельным горизонтам.

В осадках глубоководных впадин сульфаты присутствуют в основном в иловой воде. Твердая фаза этих осадков практически сульфатов не содержит: это, видимо, можно объяснить тем, что условия здесь не подходящи для образования соединений типа сульфоалюминатов.

В особую группу можно отнести осадки, в которых развит восстановительный процесс (станция 3835—3839, см. карту). В этом случае содержание сульфатов в осадке к низу колонки убывает вследствие восстановления их до сероводорода. При этом уменьшение концентрации сульфатов в иловой воде вызывает ускорение процесса перехода их из твердой фазы осадка в иловую воду.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. В отложениях океана сульфаты находятся в основном в иловой воде и только частично — в твердой фазе осадков.

2. В твердую фазу осадков сульфаты попадают с осаждающимся материалом, и основным носителем их являются карбонаты в виде известковых остатков морских растений и животных, имеющих сульфатную серу, очевидно, в виде CaSO_4 . В процессе диагенеза осадков вследствие выщелачивания содержание сульфатов в твердой фазе осадков постепенно падает.

3. В глубоководных осадках количество сульфатов в твердой фазе весьма невелико, и присутствуют они в большинстве случаев только в верхних слоях осадков. Это определяется малым количеством попадающего в осадки известкового материала вследствие его растворимости на больших глубинах. В твердую фазу осадков попадают в этом случае только остаточные количества сульфата кальция, приносимого с известковым материалом и ассоциирующегося в некоторых случаях с глинистым веществом осадков в форме сульфоалюмината кальция.

4. В иловых водах сера сульфатов находится в подвижном равновесии с сульфатами твердой фазы осадков, и содержание ее подвержено незначительным колебаниям.

Некоторое повышение концентрации сульфатов в иловой воде верхних горизонтов карбонатных осадков объясняется выщелачиванием сульфатов из твердой фазы.

5. Величина содержания сульфатов в слое придонной воды в основном совпадает с содержанием их в иловой воде верхнего горизонта осадков. В некоторых случаях иловая вода верхних горизонтов осадков содержит больше сульфатов, нежели придонная вода (карбонатные осадки), что объясняется началом перехода сульфатов из твердой фазы осадков в иловую воду.

6. При наличии в осадках процесса восстановления сульфатов величина их общего содержания к низу колонки уменьшается.

ABSTRACT

In the deposits of the ocean the sulphates are mainly observed in the silt water and partly in the solid phase of the deposits. The sulphates penetrate into the solid phase of the deposits along with the deposit materials, and they are chiefly found in the carbonate material as lime remnants of sea plants and animals containing sulphate sulphur, evidently in the form of calcium sulphate. In the process of the diagenesis of sediments as the

result of lixiviation the contents of the sulphates in the solid phase of deposits gradually diminish.

In the deep water sediments the content of sulphates in the solid phase is usually small and in most cases they are only observed in the upper layers of the sediments. This can be explained by the small amount of lime materials in sediments due to their solubility at considerable depths.

The decrease in the content of the sulphate sulphur is sometimes observed in the silt waters on deeper horizons of sediments, which is due to the process of reduction of sulphates to hydrogen sulphide.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Виноградов. Химический элементарный состав организмов моря. Ч. I. Труды Биогеохимической лаборатории АН СССР, III, 1935.
 2. А. П. Виноградов. Химический элементарный состав организмов моря. Ч. II. Труды Биогеохимической лаборатории АН СССР, IV, 1937.
 3. И. И. Волков и Э. А. Остроумов. Определение сульфатов восстановлением их до сероводорода. Журнал аналитической химии, 13, 6, 686, 1958.
 4. K. Kalle. Der Stoffhaushalt des Meeres, 1943, 187.
 5. Э. А. Остроумов. О формах соединений серы в отложениях Черного моря. Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 7, 1953.
 6. Э. А. Остроумов. Соединения серы в донных отложениях Охотского моря. Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 22, 1957.
 7. Э. А. Остроумов и Л. С. Фомина. О формах соединений серы в донных осадках северо-западной части Тихого океана. Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 32, 206, 1960.
 8. О. В. Шишкина. К вопросу о изучении морских иловых вод. Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 13, 1955.
 9. О. В. Шишкина. О солевом составе вод, формирующихся в морских осадках. ДАН СССР, 1955, 105, № 6.
 10. О. В. Шишкина. Иловые воды Тихого океана и прилегающих морей. ДАН СССР, 1957, 112, № 3.
-