

ВОССТАНОВЛЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ В ДОННЫХ ОСАДКАХ ОЗЕР ОТДЕЛЯЮЩИХСЯ ОТ БЕЛОГО МОРЯ

Лосюк Г.Н.¹, Кокрятская Н.М.¹

В окрестностях Беломорской биологической станции им. Н.А. Перцова МГУ проводятся комплексные исследования озер, находящихся на разной стадии отделения от Белого моря. Эти озера образовались в результате постгляциального поднятия Кольского берега Белого моря. В результате такого отделения в озерах установились уникальные гидрохимические условия. В придонных горизонтах озер сложились благоприятные условия для процесса сульфатредукции, а именно наличие аноксигенных условий, достаточного количества органического вещества и сульфатов.

В результате деятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов в придонных горизонтах этих озер идет накопление значительных количеств сероводорода. Но процесс анаэробного восстановления сульфатов продолжается и в донных осадках озер. Поэтому целью данного исследования является изучение параметров процесса сульфатредукции в донных отложениях, отделяющихся от Белого моря озер.

Объектами исследования являются четыре озера, находящихся на разной стадии отделения от моря. Это лагуна на Зеленом мысу, озеро Кисло-Сладкое, Нижнее Ершовское и озеро Трехцветное. По происхождению они представляют собой участки морских акваторий, отделившихся в результате поднятия дна и берегов залива (средняя скорость поднятия Кольского берега Белого моря 3–4 мм/год) [Краснова и др., 2014]. Для всех исследуемых озер характерна небольшая площадь водосбора, минимальное ветровое перемешивание из-за густого лесного массива на берегах озер. Общим для всех озер также является низкое содержание и отсутствие кислорода в придонных горизонтах, формирование аноксигенной зоны и сероводородного заражения.

Пробы донных осадков были отобраны в марте 2013 года в наиболее глубокой части котловин озер ударной прямооточной грунтовой трубкой Aquatic Research Instruments шагом в 5 см. Пробы ДО анализировались на содержание восстановленных форм серы по методике систематического фазового анализа, разработанной в лаборатории геохимии Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН [Волков, Жабина, 1980], содержание органического углерода и

¹ Лосюк Г.Н., Кокрятская Н.М. — ФБГУН ФИЦКИА РАН, Архангельск.

азота проводили методом сухого сжигания с последующим газохроматографическим разделением газовой смеси на С,Н,N-анализаторе фирмы «Hewlett-Packard». Гидрохимические параметры озер были определены ранее [Краснова и др., 2014; Лосюк, Кокрятская, 2015; Losiuk et al., 2015].

Лагуна на Зеленом мысу связана с морем через небольшой пролив, через который поступает морская вода во время каждого прилива. Соленость придонных горизонтов в озере достигает 27–28‰. Содержание сероводорода максимально в анокигенном придонном горизонте и достигало в разные сезоны от 60 до 120 мг/л. Донные осадки в лагуне представлены обводненными илами важностью от 88% на поверхности донных осадков до 68% в толще. Среднее содержание органического углерода составляет (здесь и далее в расчете на сухой остаток) 5,9%, органического азота 0,8%.

Средняя концентрация сульфатной серы ($S_{\text{слф}}$) в донных осадках лагуны на Зеленом мысу (Рисунок 1) около 1%, максимальные значения определены в верхних 20 см (до 1,4%) и уменьшаются по мере погружения в толщу. Содержание кислоторастворимой сульфидной серы (S^{2-}) колеблется около 0,014% и примерно однородно по колонке. Концентрация пиритной серы ($S_{\text{пир}}$) увеличивается с глубиной от 0,04 до 0,52% на глубине 45 см. Такая же зависимость характерна и для элементной серы ($S_{\text{эл}}$) (максимальные значения определены на глубине 40–45 см 0,56%). Среднее содержание органической серы ($S_{\text{орг}}$) (диагенетической и непосредственно накопленной организмами в течение жизни) однородно по всей колонке донных осадков и составляет около 0,24%.

Сумма всех четырех форм восстановленных соединений серы в донных осадках лагуны на Зеленом мысу (это сульфидная, пиритная, элементная и органическая) составляют в сумме общую восстановленную серу осадков ($\Sigma S_{\text{Н2S}}$), количество которой увеличивается с глубиной от 0,31 до 0,95%. Наибольший вклад в общую восстановленную серу осадков вносит органическая и пиритная формы серы.

Озеро Кисло-Сладкое сохраняет связь с морем через каменистый порог – периодически в озеро поступает морская вода (во время сильных приливов и нагонов). В озере наблюдается пресный верхний слой до глубины 1 м, далее соленость возрастает до 25‰. За время исследований содержание сероводорода менялось в зависимости от сезона от 20 мкг/л до 100 мг/л. Донные осадки озера представлены также обводненными илами с влажностью от 92 на поверхности до 59% в толще, среднее содержание органического углерода 8,1%, органического азота около 1%.

Количество сульфатной серы (SO_4^{2-}) в озере Кисло-Сладком (Рисунок 2) составляет в среднем 0,26%. Максимальные значения обнаружены на горизонте 20 см (0,49%), минимальные в верхних 10 см осадка. Содержание сульфидной серы максимально на горизонте 10 см (0,019%), ниже уменьшается до 0,004%. Среднее содержание пиритной серы 0,19%, по мере погружения в толщу осадка идет небольшое увеличение концентрации $S_{\text{пир}}$ (максимальное количество 0,36% на глубине 40 см). Органическая сера распределена в колонке осадка довольно равномерно (среднее содержание 0,22%), максимум на горизонте 15 см (0,36%). Количество общей восстановленной серы увеличивается от поверхности донных отложений до горизонта 20 см (0,63%), ниже распределение равномерное. Наибольший вклад

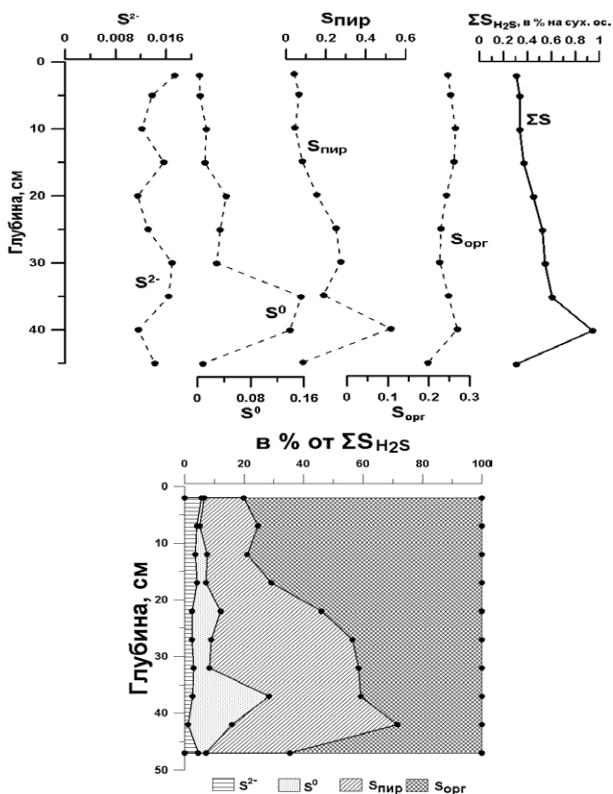


Рис. 1. Восстановленные соединения серы в донных осадках лагуны на Зеленом мысу

в ΣS_{H_2S} вносят органическая и пиритная формы серы. По мере погружения в осадки доля органической формы уменьшается, а доля пиритной возрастает.

Озеро Нижнее Ершовское считалось полностью отделившимся водоемом до 2011 года, когда осенью во время сильного нагона в него попала соленая вода. В настоящее время солоноватые воды (около 3 ‰) наблюдаются только в придонном горизонте в самой глубокой части котловины водоема, верхние слои – пресные. Концентрации сероводорода в озере менялись от 10 до 200 мг/л (максимальные значения были определены в сентябре 2013 года).

Донные осадки озера представлены илами с влажностью от 90% на поверхности до 80% в толще. Среднее содержание органического углерода 8%, органического азота 0,8%.

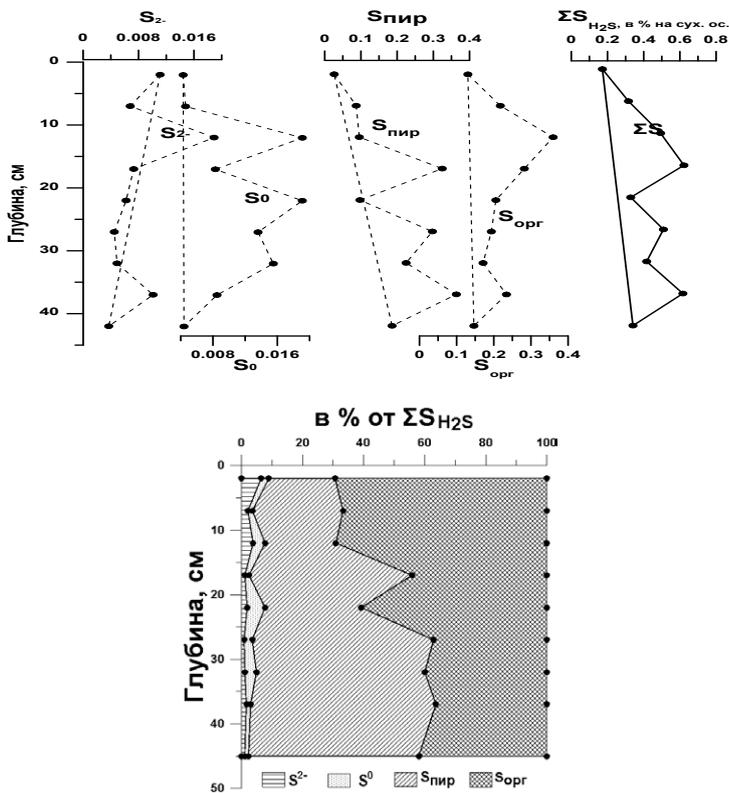


Рис. 2. Восстановленные соединения серы в донных осадках озера Кисло-Сладкое

Количество сульфатной серы в донных осадках озера Нижнее Ершовское (Рисунок 3) минимально в верхних 5 см осадка (0,57%), ниже этого горизонта среднее содержание около 1,2%). Распределение сульфидной серы равномерно по всей толще, среднее содержание 0,017%. Максимальное количество пиритной серы обнаружено на горизонте 15 см (0,21%) при среднем содержании по колонке 0,047%. При этом содержание элементной серы минимально на этом горизонте (0,002%). Среднее содержание элементной серы 0,006%. Количество органической серы примерно одинаковое в верхних 25 см осадка (среднее содержание по всей колонке 0,34%) с небольшим уменьшением в нижних горизонтах колонки. Общая восстановленная серы представлена в основном органической формой, значительное содержание пиритной серы обнаружено только на горизонте 15 см (до 37% от ΣS_{H_2S}).

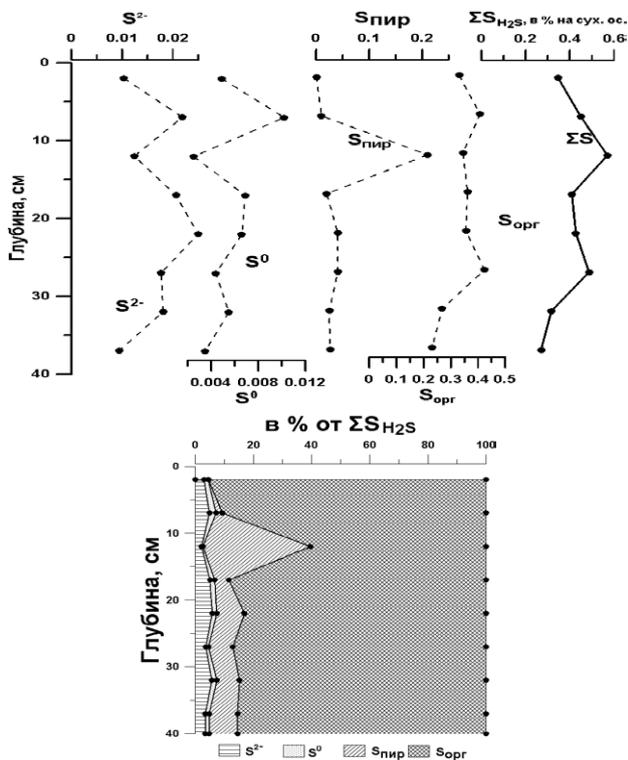


Рис. 3. Восстановленные соединения серы в донных осадках озера Нижнее Ершовское

Озеро Трехцветное читается полностью отделившимся водоемом с признаками меромиктии. В нем сохраняется стабильная гидрохимическая структура на протяжении всего периода исследований (с 2012 года). В озере выделяется верхний пресный слой, далее на глубине 2–3 м идет хемо- и галоклин, ниже располагается монимолимнион с аноксигенными условиями зараженный сероводородом. На протяжении нескольких лет исследований концентрация сероводорода увеличиваются с каждым годом, начиная с 200 мг/л (в марте 2012 года) до 900 мг/л (в марте 2018 года). В озере сложились условия благоприятные для интенсивного прохождения процесса бактериального восстановления сульфатов.

Донные осадки водоема представлены илами с влажностью от 91 на поверхности донных осадков до 36% в толще. Среднее со-

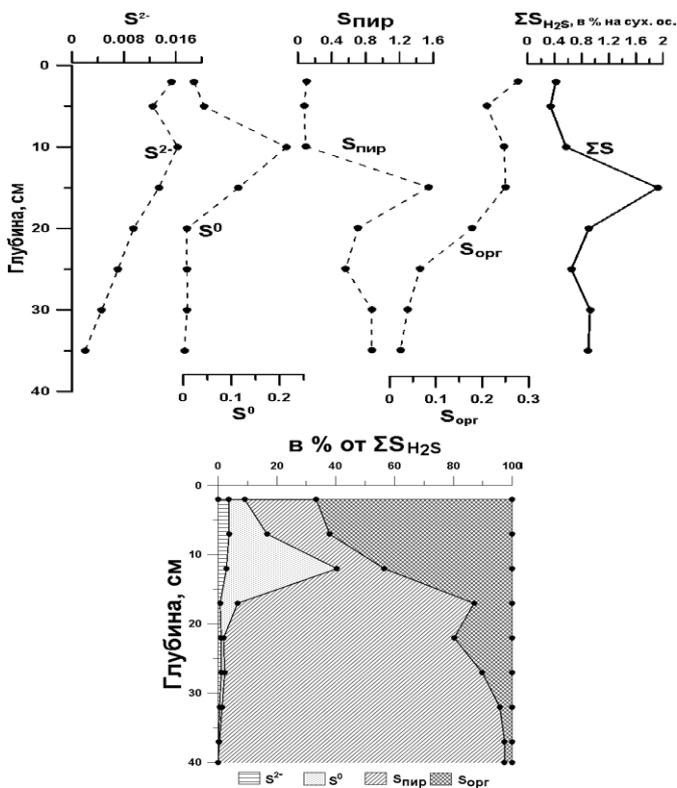


Рис. 4. Восстановленные соединения серы в донных осадках озера Трехцветное

держание органического углерода составляет 8,0%, органического азота 1,3%.

В озере Трехцветном (Рисунок 4) среднее содержание сульфатной серы составляет 1,02% и уменьшается с глубиной до 0,10%. Содержание сульфидной серы максимально в верхних горизонтах (0–20 см) – 0,01% и уменьшается до 0,002% с глубиной. Максимальные значения пиритной серы составили на горизонте 15 см 1,55%, в верхних слоях значения меняются от 0,07 до 0,10%, в нижних около 0,75%. В озере Трехцветном максимум концентрации элементной серы зафиксирован на горизонте 10 см и составил 0,21%, ниже концентрации уменьшаются до 0,002%. Распределение органической серы уменьшается равномерно с глубиной от 0,28 до 0,02%. Максимальное количество общей восстановленной серы в донных осадках наблюдается на горизонте 20 см (1,92%), в верхних горизонтах количество около 0,4%, в нижних около 0,9%. Наибольший вклад в ΣS_{H_2S} в верхних горизонтах донных осадков вносит органическая сера, на глубине 15 см резко возрастает доля элементной серы, а в нижних слоях начиная с глубины 15 см более 90% приходится на долю пиритной формы серы.

В результате проведенных исследований получены количественные показатели процесса сульфатредукции в донных осадках, а именно содержание восстановленных форм серы, четырех озер, находящихся на разной стадии отделения от моря. Показано, что во всех озерах в не зависимости от степени отделения от моря с появлением в придонных горизонтах анаэробных условий идет активизация процесса сульфатредукции и накопление сероводорода. В течение всего периода наблюдений начиная с марта 2012 года подтверждена меромиктическая природа озера Трехцветное и отмечается ежегодное увеличение концентрации сероводорода (с 200 мг/л в марте 2012 года до 930 мг/л в марте 2018 года). Донные отложения всех исследуемых озер представлены обводненными илами с высоким содержанием органического вещества скорее всего преимущественно автохтонного происхождения. Во всех осадках идет накопление соединений восстановленной серы производных бактериального сероводорода. В распределении восстановленных соединений серы в донных отложениях отмечаем изменение этого распределения от распределения как в пресноводных водоемах (в озере Нижнем Ершовском) до распределения как в осадках морского происхождения (в озере Трехцветном).

Литература

- [1] *Волков И.И., Жабина Н.Н.* Методы определения различных соединений серы в морских осадках//Химический анализ морских осадков. Под ред. Э.А. Остроумова. – М.: Наука, 1980. – С. 5–27.
- [2] *Краснова Е.Д., Демиденко Н.А., Пантюлин А.Н., Фролова Н.Л., Ефимова Л.Е., Широкова В.А.* Термический и ледовый режимы реликтовых водоемов, отделяющихся от Белого моря// Динамика и термика рек, водохранилищ и прибрежной зоны морей. Сборник трудов VIII Международной научно-практической конференции. Российский университет дружбы народов. – Москва, 2014 г. – С. 430–443.
- [3] *Лосюк Г.Н., Кокрятская Н.М.* Сероводородное заражение отделяющихся от Белого моря озер (оз. Кисло-сладкое и Нижнее Ершовское) // Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод: Материалы научной конференции (с международным участием). Ч. 1. – Ростов-на-Дону, 8–10 сентября 2015 г. – Ростов-на-Дону, 2015. – С. 236–240.
- [4] *Losyuk G., Kokryatskaya N., Krasnova E.* Features of formation of hydrogen sulfide contamination in isolation basins at Karelian White sea coast. EARSeL eProceedings 2015: Vol. 14, Special Issue: 1st Student Workshop on Ecology and Optics of the White Sea. [Electronic resurch] URL: http://www.eproceedings.org/static/vol14_S1/contents.html.