

УДК 504.054

Титова К.В., Кокрятская Н.М.

*Институт экологических проблем Севера
Уральского отделения РАН (г. Архангельск)*

СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОСАДКАХ МАЛЫХ ОЗЕР ЮГО-ЗАПАДА АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

X. Titova, N. Kokryatskaya

*Institute of Environmental Problems of the North,
Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk*

SULFUR COMPOUNDS IN WATER AND BOTTOM SEDIMENTS OF SMALL LAKES OF THE SOUTH-WEST OF THE ARKHANGELSK REGION

Аннотация. В статье приводятся результаты исследований особенностей распределения соединений серы, являющегося следствием протекания биогеохимических процессов цикла серы, в воде и донных отложениях двух малых озер юга Архангельской области. Объекты изучения (оз. Масельское и Святое) расположены в зоне средней тайги, относятся к водосборам разных морей и отличаются по степени антропогенной нагрузки.

Ключевые слова: озеро, донные отложения, соединения серы, сульфатредукция, концентрация, антропогенная нагрузка.

Abstract. Presented are results of the study of distribution of sulfur, which is a consequence of the flow of the biogeochemical sulfur cycle in water and sediments of two small lakes in the south of Arkhangelsk region. Objects of study (Lake Maselgskoe and Lake Svyatoye) are located in the middle taiga, but differ in the degree of anthropogenic pressure.

Key words: Arkhangelsk region, small lakes, sediments, sulfur compounds.

Для водоемов с преобладанием продукционных процессов в условиях возрастающей антропогенной и рекреационной нагрузок изучение анаэробных процессов деструкции органического вещества представляется актуальной проблемой. Одним из этих процессов является сульфатредукция, результат которой – образование токсичного соединения – сероводорода. Цель данной работы – понять особенности распределения соединений серы в воде и донных отложениях двух малых озер с разным уровнем антропогенного воздействия. Объекты исследования находятся на юго-западе Архангельской области (озеро Масельское – Каргопольский, озеро Святое – Коношский районы) в зоне средней тайги и относятся к категории малых – площадь их водной поверхности менее 10 км². Деятельность ледника обусловила морфологические особенности данных водоемов (см. табл.).

Озеро Масельское находится на территории Кенозерского национального парка, интересной в геологическом аспекте – здесь проходит граница Балтийского кристаллического щита и Русской платформы [7]. Озловая гряда, разделяющая эти две структуры, выступает в роли водораздела двух морей: Балтийского и Белого, и следовательно, Атлантического и Северного ледовитого океанов. Озеро Масельское относится к первой группе. Оно не подвержено в настоящее время прямому антропогенному воздействию, испытывает лишь рекреационную нагрузку в связи с посещением парка туристами. Озеро Святое (Ротковецкая группа) относится к водосборному бассейну реки Онега (верхнему ее течению), бассейн Белого моря. В отличие от озера Масельского, оно подвержено влиянию хозяйственно-бытовой деятельности. На севере водоема находится деревня Климовская [9], в которой в настоящее время функционирует маслозавод.

Титова К.В., Кокрятская Н.М.

Морфометрические характеристики озер [4; 9]

Характеристики	Озера					
	Святое	станции		Масельгское	станции	
		SV	Smz		MG	MUG
Длина, км	4,30			6,5		
Наибольшая ширина, км	0,93	-	-	1,0	-	-
Средняя глубина, м	3,6			2,9		
Наибольшая глубина, м	16,0	16	5	20,0	19	5
Площадь зеркала, км ²	2,11			3,44		
Объем, км ³	0,007490			0,01013		
Площадь водосбора, км ²	125			-		
Удельный водосбор	59,2	-	-	-	-	-
Среднегодовой сток с водосбора, км ³	0,03445			-		
Условный водообмен	4,6			-		

Станции отбора проб для определения форм серы выбирались с учетом морфологических и гидрологических особенностей водоемов (см. рис. 1). Отбор проб выполнялся в соответствии с методом [2; 3]. Вода – полойно с помощью батометра, а донные отложения – трубкой ударного типа. Анализ проводился по методикам, представленным в [1; 8]. Приведены в работе результаты исследований образцов, отобранных в 2008-2010 гг. в период зимней и летней межени. Воды озера

Масельгского, относится к маломинерализованным (44,5–98,6 мкСм/см), а Святого – к среднеминерализованным (116-299 мкСм/см), гидрокарбонатного класса кальциевой группы. Средние величины рН водной толщи водоемов варьировали в пределах 6,3-7,5, минимальные значения отмечены для придонных горизонтов [5].

Для глубоководных станций озер в периоды зимней и летней стагнации наблюдается выраженная стратификация в содержании

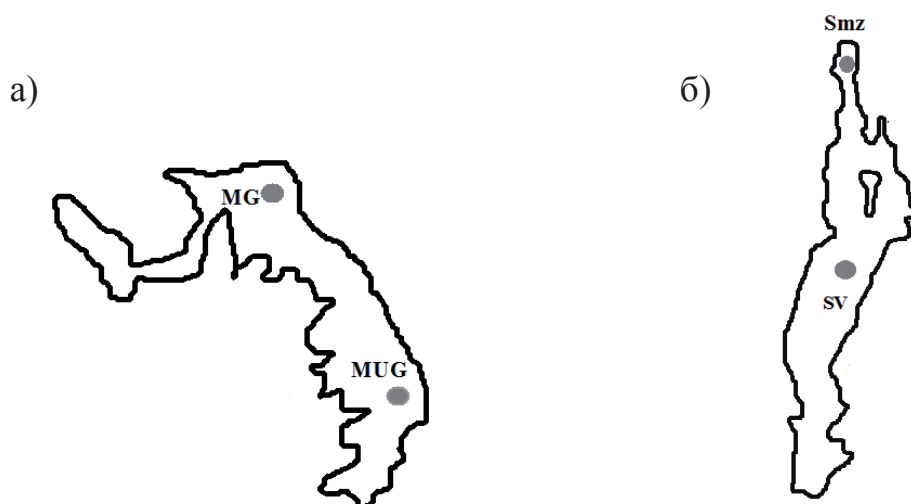


Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб воды и донных отложений озер а) Масельгское и б) Святое

растворенного кислорода (от 9 мг/л в поверхностных слоях, вплоть до практически его полного исчерпания). На мелководных станциях кислород сохранялся еще на достаточно высоком уровне даже в придонных слоях во все климатические сезоны [5]. Концентрации растворенного сероводорода и сульфидов (находящихся в воде данных озер при указанных значениях рН в виде HS⁻-иона) были невелики. Для станции МГ (рис. 1 и 2а) средняя концентрация H₂S составила 6,7 мкг/л, для станции SV (рис. 1 и 2б) была несколько больше – 10,5 мкг/л. Для водной толщи обоих озер отмечено присутствие в микроскопическом количестве сероводорода вплоть до поверхностного слоя и некоторое увеличение его концентрации в придонных слоях для обоих сезонов в среднем до 30 и 15 мкг/л для станций МГ и SV, соответственно. Для мелководных станций такие количества сероводорода несколько меньше, он в основном сосредоточен в придонном слое. Для летней межени 2008 г. и зимней 2009 г. не отмечено никаких тенденций в изменении содержания сероводорода: либо он отсутствует вовсе, либо распределение равномерно для всей водной толщи.

В целом увеличение концентрации сульфидов сопровождается снижением содержа-

ния растворенных сульфатов, которые являются одним из источников появления H₂S в результате протекания сульфатредукции в воде изучаемых озер. Среднее содержание сульфатов в водной толще озера Масельского 4,96 мг/л, Святого – 3,85 мг/л. Малые количества сульфатов в воде, скорее всего, являются для этих озер сдерживающим фактором развития сульфатредукции. Также активизации этого процесса препятствует малая прозрачность воды, обусловленная наличием большого количества растворенных гуминовых веществ и коллоидов железа в анаэробных зонах. В результате того, что для вод обоих озер характерно преобладание продукции органического вещества (ОВ) над его деструкцией [5], в водной толще минерализация ОВ не завершена. Процессы разложения его продолжают в аэробно-анаэробных условиях донных отложений.

Отобранные илистые донные осадки значительные обогащены ОВ. Усредненное количество органического углерода в них составляло для озера Масельского 13,9 % (в расчете на сухой осадок), Святого – 10 %. Для их отложений отмечена большая влажность 88 и 82 %, соответственно, которая значительно снижалась для глинистых осадков станции МУГ (40-60 %). Среднее значение

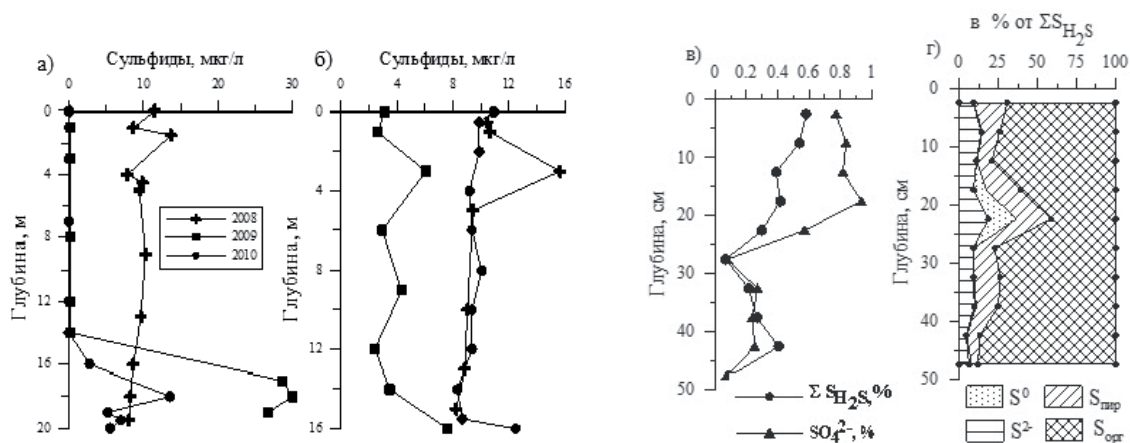


Рис. 2. Распределение сульфидов в воде озер а) Масельского (МГ) и б) Святого (Sv) и соединений восстановленной серы в донных отложениях оз. Масельского (в,г)

общего содержания серы в осадках обоих исследуемых озер составляет 0,50 % (в расчете на сухой осадок). На долю соединений восстановленной серы ($\Sigma\text{SH}_2\text{S}$) приходится 50-60 %. Эти формы представлены в основном органической составляющей, пиритом, кислоторастворимыми сульфидами и элементной серой [6]. Концентрации сульфатов составляют в среднем 0,22 % (см. рис. 2в). Среди соединений восстановленной серы основную роль играет сера органических веществ $S_{\text{орг}}$ – 71-73% от $\Sigma\text{SH}_2\text{S}$, доля сульфидных форм – 23 %, среди которых доминирующим является пирит (рис. 2г). Летний период характеризуется большим накоплением соединений восстановленной серы.

Для глубоководных отложений озера Масельского отмечено снижение содержания $\Sigma\text{SH}_2\text{S}$ и сульфатов по мере погружения в толщу (рис. 2в). Для мелководной станции МУГ характерна такая же тенденция, но основной причиной снижения содержания серы здесь, скорее всего, служит смена илистых осадков на глинистые с меньшим содержанием ОВ. В поверхностных горизонтах сильнообводненных осадков (влажность 96 %), где основная часть сульфатов находится в жидкой фазе отложений, наблюдается активизация процесса сульфатредукции в оба сезона, что сопровождается увеличением концентрации пирита (среднее значение 0,07% (и его доли в $\Sigma\text{SH}_2\text{S}$) и сульфидов в осадке. Летнюю активизацию ($\Sigma\text{SH}_2\text{S}$ 0,18 % без $S_{\text{орг}}$, концентрация сульфатов при этом составляет 0.30 %) можно связать с поступлением большого количества ОВ (20 % органического углерода ($C_{\text{орг}}$) в расчете на сухое вещество) – частично окисленного в аэробных условиях водной толщи. Зимняя активизация ($\Sigma\text{SH}_2\text{S}$ 0,27 % без $S_{\text{орг}}$, содержание сульфатов 0,70 %), скорее всего, обусловлена разложением накопившихся и оставшихся до этого времени органических веществ, происходящим в анаэробных условиях донных отложений – содержание $C_{\text{орг}}$ еще довольно велико 17-18 %.

Несмотря на снижающееся количество ОВ (до 12 %) в толще отложений, увеличения концентраций сульфидных форм не от-

мечено, вероятно, в большей степени оно расходуется на восстановительные процессы других элементов, например железа, или денитрификацию. Относительно постоянное содержание, при некотором снижении, органической составляющей форм серы в толще отложений, вероятно, связано с трудно минерализуемой частью ОВ осадков или частичным образованием $S_{\text{орг}}$ при взаимодействии продуктов разложения ОВ и сульфидов и элементной серы, на что косвенно указывает некоторое снижение содержания сульфатов (рис. 2в). Для донных осадков мелководной станции явно выраженной активизации процесса сульфатредукции не отмечено, концентрации всех форм серы здесь невелики, сульфаты составляют 0,02 % в расчете на сухой осадок.

В донных отложениях озера Святого сульфатредукция также протекает, но в целом уровень содержания соединений восстановленной серы ниже – $\Sigma\text{SH}_2\text{S}$ 0,05 % (без органической составляющей), как и содержания сульфатов, чем для осадков озера Масельского. Для осадков мелководной станции Smz хотя и не отмечено увеличения концентраций растворенного сероводорода в придонном слое воды, но концентрирование фосфатов и аммония имеет здесь место [5]. Это связано с наибольшей антропогенной нагрузкой северной части озера. Для толщи отложений озера Святого характерна следующая особенность. Отмечено, что в его нижних горизонтах увеличивается содержание сульфатов, причем наиболее отчетливо в зимний период, и наблюдается развитие процесса сульфатредукции – $\Sigma\text{SH}_2\text{S}$ изменяется от 0,20 до 0,52 %. Так, при общем количестве соединений восстановленной серы 0,20 % (без органической составляющей) концентрация пирита достигала 0,18 % для станции Smz в марте.

Подводя итог вышесказанному, можно отметить тот факт, что протекание процесса сульфатредукции наблюдается в естественных условиях в пресноводных водоемах не подверженных прямому антропогенному влиянию. Антропогенная нагрузка водосбор-

ных площадей изучаемых озер сказывается в основном косвенно на активизацию данного процесса – эвтрофикация водоемов, связанная с накоплением органического вещества в результате хозяйственно-бытовой деятельности населения, истощение кислорода на его окисление. Определяющим же фактором протекания анаэробного процесса сульфатредукции в воде и донных отложениях озер Масельского и Святого является наличие и количество сульфатов, а также доступность органического вещества.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ-Север №11-05-98802; программы Президиума РАН №12-П-5-1021; проекта УрО РАН № 12-У-5-1014.

ЛИТЕРАТУРА И ИСТОЧНИКИ:

1. Волков И.И., Жабина Н.Н. Методы определения различных соединений серы в морских осадках // Химический анализ морских осадков. – М.: Наука, 1980. – С. 5–27.
2. [ГОСТ 17.1.5.01-80]: Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность (дата введения в действие 01.01.1982 г.). – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 7 с.
3. [ГОСТ Р 51592-2000]: Вода. Общие требования к отбору проб (дата введения в действие 30.06.2001 г.). – М.: Стандартиформ, 2008. – 48 с.
4. Козьмин А.К., Шатова В.В. Рыбохозяйственная характеристика озер Архангельской области. – Архангельск: Изд-во АГМА, 1997. – 80 с.
5. Кокрятская Н.М. Сезонные биогеохимические и микробиологические исследования малых озер таежной зоны Северо-Запада России (Архангельская область) / Н.М. Кокрятская, С.А. Забелина, А.С. Саввичев и др. // Водные ресурсы. – 2012. – Т. 39 (№ 1). – С. 78–91.
6. Остроумов Э.А. О формах соединений серы в отложениях Черного моря // Труды ин-та океанологии АН СССР, 1953. – Т. 7. – С. 70–90.
7. Природное и культурное наследие Кенозерского национального парка / Е.Ф. Шатковская, С.В. Торхов, Д.В. Тормосов и др. – Петрозаводск: ПетроПресс, 2002. – 175 с.
8. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 541 с.
9. Широкова Л.С. Пространственно-временная структура бактериопланта и его роль в самоочищении малых озер Архангельской области: дисс. ... канд. биол. наук. – М., 2007. – 189 с.