

УДК 504.453+543.37

МЕТАН И СУЛЬФИДНАЯ СЕРА В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ СТЕПНОЙ ЗОНЫ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ

© 2024 г. Д. Н. Гарькуша^{а, *}, Ю. А. Федоров^а, Н. С. Тамбиева^б^аИнститут наук о Земле Южного федерального университета,
ул. Р. Зорге, 40, Ростов-на-Дону, 344090 Россия^бГидрохимический институт,
просп. Стачки, 198, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: gardim1@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.10.2023 г.

После доработки 31.03.2024 г.

Принята к публикации 07.05.2024 г.

Проанализированы результаты многолетних исследований сопряженного распределения концентраций метана (CH_4) и сульфидной серы ($\text{S}_{\text{сульфид}}$) в донных отложениях водотоков степной зоны европейской части России. Помимо CH_4 и $\text{S}_{\text{сульфид}}$ в различных горизонтах отложений определены значения Eh и pH, влажность и плотность; в воде — содержания CH_4 , сухого остатка и значения pH. Концентрации CH_4 в воде водотоков изменяются от <0.1 до 2007.0 мкл/л (медиана 24.3 мкл/л), при этом наибольшее количество значений (72 %) приходится на диапазон 10.1–100.0 мкл/л. Концентрации CH_4 и $\text{S}_{\text{сульфид}}$ в донных отложениях водотоков достаточно высоки и варьируются соответственно в пределах от <0.01 до 51.0 мкг/г влажного осадка (медиана 1.35 мкг/г) и от <0.001 до 4.50 мкг/г влажного осадка (медиана 0.813 мкг/г). Обычно отмечается возрастание CH_4 и $\text{S}_{\text{сульфид}}$ от поверхностного слоя к подповерхностным горизонтам, после чего их концентрации снижаются. Отличием распределения $\text{S}_{\text{сульфид}}$ от распределения CH_4 является более частое нахождение максимальных концентраций $\text{S}_{\text{сульфид}}$ в менее глубоких горизонтах отложений. Зафиксированы сезонные изменения в распределении CH_4 и $\text{S}_{\text{сульфид}}$ по вертикали отложений не только по уровню их концентраций, но и по расположению максимальных и минимальных значений. Наблюдается слабая прямая связь между концентрациями CH_4 и $\text{S}_{\text{сульфид}}$, что указывает на синхронные процессы образования этих газов в отдельных слоях отложений изученных водотоков. Прямая связь, установленная между концентрациями CH_4 в воде и 0–2 см слое донных осадков, свидетельствует об отложениях как важном источнике поступления CH_4 в воду и его эмиссии в атмосферу.

Ключевые слова: бассейн Азовского и Каспийского морей, реки, ручьи, каналы, вода, донные отложения, метаногенез, сульфатредукция, сероводород, Eh

DOI: 10.31857/S0016752524080064, EDN: IYTFCA

ВВЕДЕНИЕ

Метан (CH_4) и сероводород (H_2S), образующиеся на заключительных этапах анаэробной деградации органического вещества в гидросфере, играют важную роль в круговороте углерода и серы в природе (Кузнецов и др., 1985; Федоров и др., 2007; Леин, Иванов, 2009), а метан, является также одним из наиболее значимых парниковых газов (например, Hartmann et al., 2013). Сероводород в основном генерируется сульфатредуцирующими бактериями (сульфатредукторами), которые используют кислород сульфатов для анаэробного окисления низкомолекулярных органических веществ (ацетата, пропионата, бутирата, лактата, пирувата, малата, фумарата, сахара, этанола, пропанола, метанола) до CO_2 и сопряженного восстановления серы сульфатов до сульфида (сероводорода) (Волков, 1984; Намсараев и др., 1994;

Jørgensen et al., 2019). За образование CH_4 в водных экосистемах в основном ответственны метанобразующие археи (метаногены), потребляющие такие питательные субстраты как H_2 , CO_2 , ацетат, метанол, формат и метиламины (Кузнецов и др., 1985; Федоров и др., 2007), большинство из которых могут использоваться и сульфатредукторами. Наиболее благоприятные условия для процессов образования CH_4 (метаногенез) и H_2S (сульфатредукция) складываются в верхних слоях иловых отложений, характеризующихся высоким содержанием органического вещества и восстановительной обстановкой (Волков, 1984; Кузнецов и др., 1985; Федоров и др., 2007; Леин, Иванов, 2009 и др.).

На примере современных отложений морей и океанов показано (Волков, 1984; Розанов и др., 2017), что сероводород, образующийся в процессе сульфатредукции, вследствие последующего его метаболизма (химических и микробиологических

превращений), в основной своей массе фиксируется в твердой фазе осадков в виде нерастворимых (или плохо растворимых) форм серы: сульфидная (кислоторастворимые сульфиды железа), пиритная (FeS_2) и органическая (в основном входит в состав гуминового вещества и битумоидов). Свободный сероводород и другие производные его метаболизма (элементарная сера, сульфиты, тиосульфаты, полисульфиды) обычно присутствуют в восстановленных осадках в очень малых количествах по сравнению с указанными выше (Волков, 1984; Розанов и др., 2017).

Низкие концентрации или полное отсутствие свободного сероводорода в иловой воде (сульфидная сера в растворе) главным образом обуславливаются его свойством быстро и нацело связываться с реакционноспособным железом (в основном Fe^{3+} и Fe^{2+}) (Волков, 1984), образуя в твердой фазе осадков пиритную и сульфидную формы серы. Считается (Волков, 1984; Розанов и др., 2017), что в современных осадках морей и океанов основная масса сульфидной серы находится в рассеянном состоянии и представлена главным образом гидротроилитом — рентгеноаморфным коллоидным кислоторастворимым сульфидом железа. Состав и формула гидротроилита надежно не установлены, но при интерпретации данных принимают, что его состав отвечает формуле моносulfида железа FeS . Гидротроилит достаточно равномерно распределен в осадках, иногда образуя отдельные прослои, черные пятна, штрихи и примазки. Обогащенные им донные отложения или отдельные прослои надежно распознаются визуально, поскольку гидротроилит, обладая сильной красящей способностью, в зависимости от его содержания окрашивает осадки в темно-серый или черный цвет (Волков, 1984). Помимо гидротроилита, небольшая часть кислоторастворимых сульфидов железа может быть представлена его кристаллическими модификациями — грейгитом (в отечественной литературе мельниковитом, Fe_3S_4) и макинавитом (Fe_{1+x}S) (Волков, 1984; Розанов и др., 2017).

Анализ научной литературы показывает, что на сегодняшний день работы, направленные на синхронное изучение закономерностей формирования уровня концентраций метана и сероводорода (и/или его производных) и их распределения в донных отложениях, достаточно редки и в основном касаются экосистем с повышенной соленостью (Holmer, Kristensen, 1994; Галимов, 1995; Пименов и др., 2000; Дзюбан и др., 2001; Иванов и др., 2001; Саввичев и др., 2008; Buckley et al., 2008; Леин, Иванов, 2009; Федоров и др., 2014; Knittel et al., 2018; Maltby et al., 2018). Еще менее изучены процессы сопряженной генерации и распределение этих восстановленных газов в отложениях пресноводных объектов (Намсараев и др., 1994; Федоров

и др., 2007; Гарькуша, Федоров, 2010; 2014; Гарькуша и др., 2019; Дзюбан, 2014).

В последние десятилетия убедительно показано (Леин и др., 2011; Wallenius et al., 2021), что образование сероводорода и его производных, в том числе формирование обогащенных гидротроилитом донных отложений, связано с метаногенезом через сульфат зависимое анаэробное окисление метана, стимулирующее процесс сульфатредукции. Так, в донных осадках водных экосистем выше зоны метаногенеза расположен слой, называемый сульфат-метановой переходной зоной (Wallenius et al., 2021), где встречаются разнонаправленные диффузионные потоки метана (восходящий поток) и сульфат-иона (нисходящий поток), концентрации которых в этой зоне снижаются. Метан, диффундирующий из нижних слоев отложений, в сульфат-метановой переходной зоне окисляется консорциумом анаэробных метаноокисляющих архей и сульфатредуцирующих бактерий (Knittel et al., 2018), что и объясняет снижение концентраций CH_4 и, наоборот, повышение концентраций суммарного H_2S в этой зоне. Поскольку сульфатредукторы имеют высокое сродство к большинству метаногенных субстратов, среди которых основными являются ацетат и молекулярный водород (Maltby et al., 2018), а также термодинамическое преимущество перед метаногенами (Schönheit et al., 1982), то образование CH_4 обычно подавляется в сульфат-метановой переходной зоне и интенсифицируется в более глубоких слоях отложений, где органические вещества еще содержатся в достаточном количестве, но подавляющая часть, если не весь, сульфат, истощен, что лимитирует сульфатредукцию. Описанная зональность протекания биогеохимических процессов в анаэробной обстановке обуславливает обратное распределение концентраций CH_4 и H_2S , характерное для верхних горизонтов донных отложений океанических и морских акваторий (Галимов, 1995; Леин, Иванов, 2009).

Общепринято, что в пресноводных объектах, из-за относительно небольшой концентрации сульфатов в воде, процесс сульфатредукции, сопряженный с сульфат зависимым анаэробным окислением метана, имеет меньшее значение. Это обуславливает снижение “барьерного” потенциала сульфат-метановой переходной зоны к сдерживанию эмиссии метана в системе “донные отложения — вода” и в случае дефицита кислорода у дна — появление высоких его концентраций уже в поверхностном слое отложений и водной толще, и, как следствие, увеличение потока метана в атмосферу (Федоров и др., 2007; Гарькуша, Федоров, 2010).

В связи с вышесказанным, изучение сопряженного распределения метана и сероводорода (и/или его производных) имеет особую актуальность, связанную как с недостаточной исследованностью биогеохимических циклов газов, негативно

влияющих на газовый режим водных экосистем, так и значением метана в глобальном изменении климата. В настоящей статье проанализированы результаты экспедиционных исследований, направленных на изучение сопряженного распределения концентрации метана и общего содержания сульфидной серы (сумма сульфидов, растворенных в иловой воде, и кислоторастворимых сульфидов твердой фазы осадков) в водотоках степной зоны европейской части России (ЕЧР).

ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проведены в период с 2008 по 2023 гг. на 30 водотоках (из них 25 рек, 4 ручья, 1 канал), относящихся в основном к бассейну Азовского моря, за исключением 5 водотоков, расположенных в пределах водосбора Каспийского моря (р. Волга) и бессточных областей крупных соляных озер Прикаспийской низменности — Эльтон и Баскунчак (табл. 1, рис. 1). Данные исследования, как правило, проводились в безледный период (май — ноябрь), кроме двух станций в реках Дон и Мертвый Донец (ст. 10 и ст. 11), где отбор проб выполнен, в том числе подо льдом.

Все исследованные водотоки расположены в степной зоне европейской части России, при этом притоки соляных озер Эльтон и Баскунчак находятся на самом юге степной зоны, в её наиболее засушливой подзоне — опустыненных или южных степей.

Среди исследованных рек по размеру (табл. 2), в соответствии с классификацией (Михайлов и др., 2008), выделяются 2 большие реки (Дон и Волга) с площадью водосборного бассейна более 50000 км², 8 средних рек (Западный Маныч, Сал, Тузлов, Чир, Калитва, Кундрючья, Миус и Кагальник) с площадью бассейна от 2000 до 50000 км² и 19 малых рек с площадью бассейна менее 2000 км², среди которых можно условно выделить ряд ручьев с площадью водосбора менее 50 км².

Все исследованные водотоки относятся к равнинным, со спокойным характером движения воды и, обычно, замерзающим в зимний период. Внутригодовое распределение стока характеризуется высоким весенним половодьем, низкой летней и зимней меженью и несколько повышенным расходом осенью (Лурье, Панов, 2021). Как правило, в формировании стока преобладает снеговое питание. Однако естественный водный режим ряда рек изменен искусственно, вследствие перегораживания плотинами; на многих малых водотоках созданы каскады прудов. Речные системы часто пересекаются каналами. В результате переброски для орошения воды из р. Кубань и Цимлянского вдхр. сильно изменен режим рек бассейнов Сала и Маныча. После создания Цимлянского вдхр. изменен и режим нижнего течения р. Дон (Лурье, Панов, 2021).

В ходе исследований в прибрежной зоне (глубины до 0.7 м) водотоков на 44 станциях (табл. 1 и 2), помимо метана (CH₄) и общего содержания сульфидной серы (S_{сульфид}), в различных горизонтах 56 колонок донных осадков (длиной до 55 см) измерены значения Eh и pH, влажность и плотность;

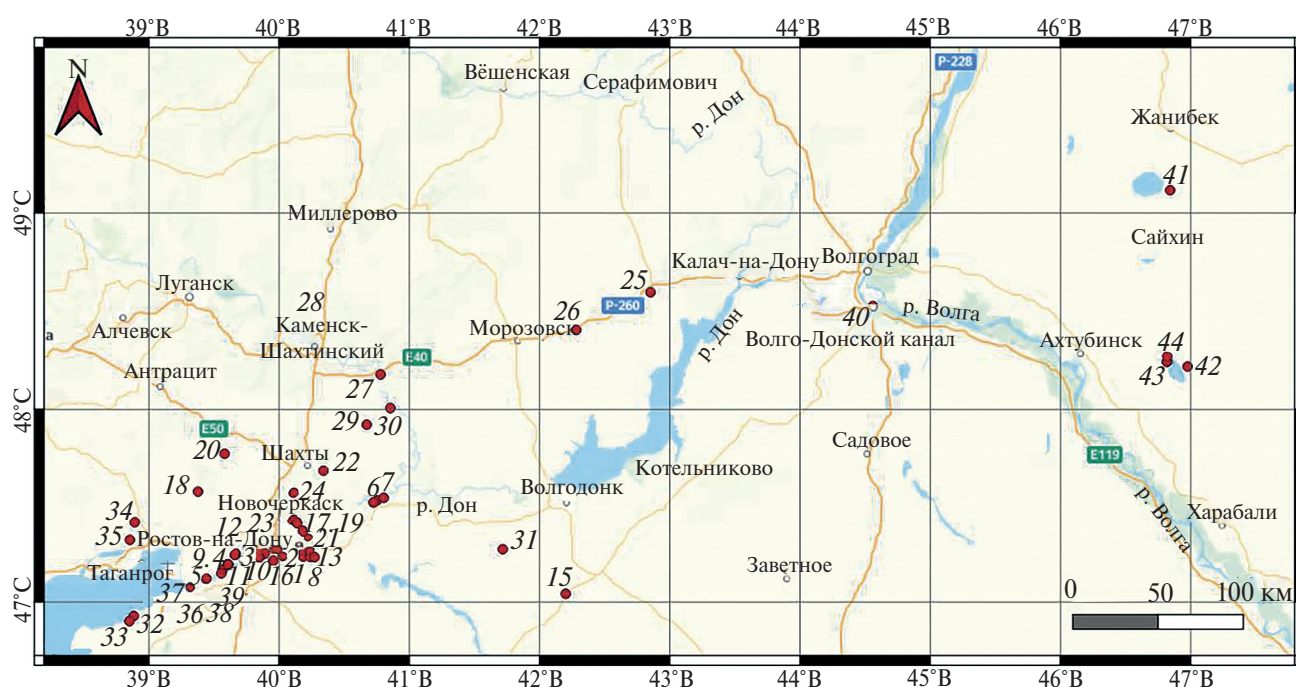


Рис. 1. Карта местоположения станций наблюдения в исследованных водотоках степной зоны ЕЧР.

Таблица 1. Местоположение станций отбора проб и значения гидрохимических показателей, определяемых в воде водотоков

№ станции	Местоположение станций отбора проб	Координаты, с.ш. / в.д. Дата отбора проб	T, °C / рН	Сухой ост., г/л*	СН ₄ , мкл/л**
1	р. Дон, ниже устья р. Маныч, правый берег	47°14'08.50" / 40°11'04.80" октябрь 2008 г.	-	-	24.8 (1)
2	р. Дон, станица Старочеркасская, 0.1 км ниже речного вокзала, правый берег	47°14'22.50" / 40°01'34.60" октябрь 2008 г.	-	-	12.8 (1)
3	р. Дон, в 0.6 км выше впадения протоки Аксай, правый берег	47°15'01.20" / 39°53'13.30" октябрь 2008 г.	-	-	31.3 (1)
4	р. Дон, 2.5 км выше впадения р. Усть-Койсуг, левый берег	47°09'59.20" / 39°33'53.70" октябрь 2008 г.	-	-	39.5 (1)
5	р. Дон, рукав Старый Дон, в 1 км выше впадения реки Азовки, левый берег	47°07'16.00" / 39°26'27.80" октябрь 2008 г.	-	-	31.7 (1)
6	р. Дон, г. Семикаракорск, паромная переправа, левый берег	47°31'45.64" / 40°45'11.35" октябрь 2009 г.	-	-	7.4 (1)
7	р. Дон, х. Старая Станица, правый берег	47°32'32.18" / 40°48'11.01" октябрь 2009 г.	-	-	12.5 (1)
8	р. Дон, станица Манычская, старая пристань, левый берег	47°14'04.91" / 40°14'20.46" октябрь 2009 г.	-	-	10.0 (1)
9	р. Дон, х. Колузаево, напротив впадения р. Малый Койсуг, правый берег	47°08'53.68" / 39°33'20.44" октябрь 2009 г.	-	-	21.6 (1)
10–1	р. Дон, г. Ростова-н/Д, напротив пос. Александровка, левый берег	47°14'01.97" / 39°50'40.66" май 2011 г.	$\frac{23.0}{-}$	0.874	43.5–52.6 (2)
10–2	р. Дон, г. Ростова-н/Д, напротив пос. Александровка, левый берег	47°14'01.97" / 39°50'40.66" август 2011 г.	$\frac{24.5}{8.2}$	0.700	32.3–108.0 (2)
10–3	р. Дон, г. Ростова-н/Д, напротив пос. Александровка, левый берег	47°14'01.97" / 39°50'40.66" ноябрь 2011 г.	$\frac{1.0}{-}$	0.770	21.1–31.8 (2)
10–4	р. Дон, г. Ростова-н/Д, напротив пос. Александровка, левый берег, лед — 0.3 м	47°14'01.97" / 39°50'40.66" март 2012 г.	$\frac{0.5}{-}$	0.798	26.6 (1)
11–1	р. Мертвый Донец, г. Ростов-н/Д, ж/д станция Первомайская, правый берег	47°11'42.17" / 39°36'24.77" май 2011 г.	$\frac{21.0}{-}$	1.049	56.8–59.3 (2)
11–2	р. Мертвый Донец, г. Ростов-н/Д, ж/д ст. Первомайская, правый берег	47°11'42.17" / 39°36'24.77" август 2011 г.	$\frac{26.3}{8.77}$	0.974	107.6–183.0 (3)
11–3	р. Мертвый Донец, г. Ростов-н/Д, ж/д ст. Первомайская, правый берег	47°11'42.17" / 39°36'24.77" ноябрь 2011 г.	$\frac{0.5}{-}$	0.868	8.3–23.0 (2)
11–4	р. Мертвый Донец, г. Ростов-н/Д, ж/д ст. Первомайская, правый берег, лед — 0.3 м	47°11'42.17" / 39°36'24.77" март 2012 г.	$\frac{0.7}{-}$	0.955	13.8–24.5 (2)
12–1	р. Темерник, г. Ростов-н/Д, ниже зоопарка, левый берег	47°14'47.10" / 39°39'36.60" май 2011 г.	-	2.026	74.0–77.1 (2)
12–2	р. Темерник, г. Ростов-н/Д, ниже зоопарка, левый берег	47°14'47.10" / 39°39'36.60" август 2011 г.	$\frac{22.0}{8.04}$	2.252	186.6–320.5 (2)
12–3	р. Темерник, г. Ростов-н/Д, ниже зоопарка, левый берег	47°14'47.10" / 39°39'36.60" ноябрь 2011 г.	$\frac{2.0}{-}$	2.111	42.5–43.2 (2)
12–4	р. Темерник, г. Ростов-н/Д, ниже зоопарка, левый берег	47°14'47.10" / 39°39'36.60" март 2012 г.	$\frac{2.0}{-}$	2.050	43.0 (1)
13	р. Западный Маныч, 0.3 км выше от станицы Манычская, левый берег	47°13'59.77" / 40°16'18.98" август 2022 г.	$\frac{23.0}{7.75}$	1.835	13.0–13.7 (2)
14	р. Сал, устье, левый берег	47°31'05.33" / 40°43'27.13" август 2022 г.	$\frac{23.0}{7.75}$	2.124	24.3–26.8 (2)
15	р. Большое Куберле, правый берег	47°02'30.43" / 42°12'05.69" август 2022 г.	$\frac{24.0}{7.86}$	5.056	17.2–18.8 (2)
16	протока Черкасская, пос. Махин, правый берег	47°12'53.31" / 39°57'16.81" август 2022 г.	$\frac{22.5}{8.09}$	1.845	38.2 (1)
17	протока Аксай, район впадения сбросного канала, правый берег	47°22'15.01" / 40°10'55.56" август 2011 г.	$\frac{29.0}{-}$	-	22.8 (1)
18	р. Тузлов, ниже впадения р. Б. Крепкая, левый берег	47°34'27.09" / 39°22'34.73" август 2011 г.	$\frac{19.0}{-}$	-	19.9 (1)
19	р. Тузлов, в пределах г. Новочеркасска	47°25'54.48" / 40°05'52.28" май 2021 г.	$\frac{23.0}{7.92}$	3.395	11.4 (1)
20	р. Большая Крепкая, ниже х. Атамано-Власовка	47°46'13.08" / 39°34'49.62" август 2011 г.	$\frac{19.0}{-}$	-	18.4 (1)

Табл. 1. Окончание

№ стан-ции	Местоположение станций отбора проб	Координаты, с.ш. / в.д. Дата отбора проб	T, °C / pH	Сухой ост., г/л	CH ₄ , мкл/л
21	р. Кадамовка, ст. Кривянская, устье	47°24'37.84" / 40°08'16.89" август 2011 г.	<u>22.0</u> 8.09	-	<0.1 (1)
22	р. Кадамовка, пос. Маркин	47°40'56.90" / 40°20'22.90" сентябрь 2015 г.	<u>17.5</u> 7.87	-	6.6 (1)
23–1	р. Грушевка, х. Веселый, устье, правый берег	47°27'18.50" / 39°59'37.60" октябрь 2014 г.	<u>9.5</u> -	-	9.3 (1)
23–2	р. Грушевка, х. Веселый, устье, правый берег	47°27'18.50" / 39°59'37.60" сентябрь 2015 г.	<u>22.0</u> 7.89	-	12.3 (1)
24–1	р. Аюта, пос. Верхнегрушевский, устье, пра- вый берег	47°34'00.00" / 40°6'49.90" октябрь 2014 г.	<u>10.0</u> -	-	4.3 (1)
24–2	р. Аюта, пос. Верхнегрушевский, устье, пра- вый берег	47°34'00.00" / 40°06'49.90" май 2021 г.	<u>23.0</u> 7.81	3.820	4.6 (1)
25	р. Чир, с. Суловикино, правый берег	48°35'53.56" / 42°51'10.52" август 2022 г.	<u>23.5</u> 8.22	0.927	13.7–19.5 (2)
26	р. Цимла, пос. Красноярский, правый берег	48°24'22.57" / 42°16'54.65" август 2022 г.	<u>24.3</u> 8.26	1.553	7.8 (1)
27	р. Калитва, г. Белая Калитва, левый берег	48°10'43.60" / 40°46'45.00" сентябрь 2015 г.	<u>21.0</u> 8.78	-	8.5 (1)
28	р. Глубокая, выше пос. Масаловка	48°25'42.40" / 40°16'35.40" октябрь 2014 г.	<u>11.0</u> -	1.975	274.4 (1)
29	р. Кундрючя, пос. Грушевка, левый берег	47°55'14.90" / 40°40'20.10" сентябрь 2015 г.	<u>20.0</u> 7.67	-	16.0–28.3 (3)
30	руч. в пос. Синегорский, ул. Макарова	48°00'21.60" / 40°51'15.50" сентябрь 2015 г.	<u>18.5</u> 7.71	-	1.2 (2)
31	Донской Магистральный канал, пос. Ново- мартыновский, правый берег	47°16'29.24" / 41°43'02.69" август 2022 г.	<u>25.0</u> 8.05	0.491	5.5 (1)
32	р. Сухая Чубурка, в 1.5 км выше устья	46°55'30.61" / 38°52'59.68" август 2016 г.	<u>25.0</u> 8.38	-	28.9 (1)
33	р. Мокрая Чубурка, в 1 км от устья	46°53'53.04" / 38°50'57.00" август 2016 г.	<u>23.0</u> 8.26	-	88.0 (1)
34	р. Миус, с. Покровское, левый берег	47°24'55.30" / 38°53'23.09" август 2020 г.	<u>18.0</u> 8.16	2.364	38.8 (1)
35	р. Миус, с. Николаевское, левый берег	47°19'24.24" / 38°51'10.69" август 2020 г.	<u>22.0</u> 8.26	2.200	18.7 (1)
36	р. Кагальник, х. Платоново-Петровка	47°00'15.81" / 39°27'19.05" июль 2017 г.	<u>21.0</u> 7.90	-	12.3–15.7 (2)
37	р. Кагальник, пос. Кагальник, устье	47°04'17.64" / 39°18'47.22" июль 2017 г.	<u>25.0</u> -	-	49.7 (1)
38	протока Ерик, ниже оз. Пиленкино	47°00'40.87" / 39°27'10.11" июль 2017 г.	- 7.85	-	9.1–59.8 (2)
39	протока Ерик, выше оз. Пиленкино	47°00'25.02" / 39°28'26.84" июль 2017 г.	<u>25.0</u> 8.91	-	59.5 (1)
40	р. Волга, станция водного транспорта “Крас- ноармейск”, правый берег	48°31'42.98" / 44°33'39.55" август 2022 г.	<u>24.0</u> 8.24	0.306	11.6–17.9 (2)
41	р. Сморогда	49°06'52.98" / 46°50'41.88" май 2019 г.	<u>21.0</u> 7.98	7.251	39.0–45.0 (2)
42	руч. Горькая речка, в 0.1 км ниже дамбы, правый берег	48°13'10.40" / 46°58'43.56" июнь 2023 г.	<u>28.0</u> 5.56	258.7	1371–2007 (2)
43–1	руч. Улан-Благ, устье	48°14'40.20" / 46°49'16.98" май 2019 г.	<u>24.0</u> 7.10	149.9	47.1–84.3 (2)
43–2	руч. Улан-Благ, устье	48°14'39.18" / 46°49'11.35" июнь 2023 г.	<u>26.0</u> 7.18	184.0	21.1 (1)
44	руч. балки Пещерная	48°16'15.52" / 46°49'20.65" июнь 2023 г.	<u>21.0</u> 7.27	59.36	13.6 (1)

*Для притоков озер Эльтон и Баскунчак приведена сумма ионов; ** — в скобках количество измерений.

Таблица 2. Пределы изменения, среднее арифметическое и медиана концентраций метана и сульфидной серы в водотоках

№ п/п	Водоток	Длина, км / Площадь водосбора, км²	CH ₄ в воде, мкл/л*	Донные отложения**		
				h, см / n	CH ₄ , мкг/г влажного осадка	S _{сульфид} , мг/г влажного осадка
Бассейн Азовского моря						
1	р. Дон, впадает в Таганрогский залив Азовского моря	1870 422000	7.4–108.0 (16) 31.7 / 29.0	55 74	0.04–51.00 7.02 / 3.25	0.015–2.700 0.749 / 0.561
2	р. Темерник, правый приток р. Дон	33 293	42.5–320.5 (7) 112.4 / 74.0	25 21	0.86–30.00 5.81 / 2.23	0.412–4.410 2.101 / 1.340
3	р. Западный Маныч, левый приток р. Дон	629 48434	13.3–13.7 (2) 13.5	10 3	0.15–11.90 5.40 / 4.14	0.013–2.720 1.611 / 2.100
4	р. Сал, левый приток р. Дон	778 21300	24.3–26.8 (2) 25.6	20 4	0.74–12.70 4.47 / 2.22	0.383–1.360 0.764 / 0.656
5	р. Большое Куберле, левый приток р. Сал	133 1960	17.2–18.8 (2) 18.0	30 4	0.34–1.15 0.68 / 0.61	0.236–0.819 0.460 / 0.392
6	пр. Черкасская, левый приток р. Дон	10 -	38.2 (1)	20 4	3.74–22.80 17.1 / 21.0	0.905–2.810 1.754 / 1.650
7	пр. Аксай, правый приток р. Дон	79 1390	22.8 (1)	15 4	1.57–21.70 7.30 / 2.96	0.140–0.430 0.315 / 0.345
8	р. Тузлов, левый приток р. Аксай	182 4680	11.4–19.9 (2) 15.7	10 6	≤0.01–1.35 0.48 / 0.17	0.060–3.190 1.048 / 0.715
9	р. Большая Крепкая, левый приток р. Тузлов	78 586	18.4 (1)	20 5	0.08–0.88 0.52 / 0.60	0.820–3.620 2.396 / 2.890
10	р. Кадамовка, левый приток р. Тузлов	80 468	≤0.1–6.6 (2) 3.3	15 7	0.45–3.56 1.62 / 1.94	0.880–2.980 1.654 / 1.530
11	р. Грушевка, левый приток р. Тузлов	82 941	9.3–12.3 (2) 10.8	20 9	0.92–7.60 2.82 / 2.12	0.470–2.160 1.287 / 1.200
12	р. Аюта, правый приток р. Грушевки	47 318	4.3–4.6 (2) 4.5	25 9	0.04–1.33 0.75 / 0.81	0.040–3.080 1.919 / 2.570
13	р. Чир, впадает в Цимлянское вдхрн.	361 9580	13.7–19.5 (2) 16.6	12 3	0.06–0.41 0.22 / 0.18	0.005–0.576 0.206 / 0.037
14	р. Цимла, впадает в Цимлянское вдхрн.	186 1510	7.8 (1)	12 3	0.02–0.92 0.34 / 0.07	0.005–1.070 0.634 / 0.828
15	р. Калитва, левый приток р. Северский Донец	308 10600	8.5 (1)	12 4	0.47–1.82 1.06 / 0.97	0.950–2.300 1.830 / 2.035
16	р. Глубокая, левый приток р. Северский Донец	123 1400	274.4 (1)	20 5	9.36–26.80 16.21 / 12.9	1.840–2.210 2.050 / 2.130
17	р. Кундрючья, правый приток р. Север- ский Донец	244 2320	16.0–28.3 (3) 22.2 / 22.3	10 3	1.93–5.84 3.80 / 3.64	0.430–4.220 2.547 / 2.990
18	руч. в пос. Синегорский, правый при- ток р. Сев. Донец	4 -	1.2 (1)	10 4	0.02–0.17 0.08 / 0.06	≤0.001–0.050 0.023 / 0.020
19	Донской Магистральный канал	190 -	5.5 (1)	10 3	0.13–1.30 0.65 / 0.52	0.005–0.130 0.054 / 0.027
20	р. Мертвый Донец, рукав р. Дон, впада- ет в Таганрогский залив	36 -	8.3–183.0 (9) 72.9 / 56.8	20 17	0.45–19.10 4.90 / 2.85	0.230–1.250 0.784 / 0.840
21	р. Сух. Чубурка, впадает в Таганрогский залив	8 -	28.9 (1)	10 3	0.08–0.12 0.10 / 0.09	0.212–0.216 0.213 / 0.212
22	р. Мокрая Чубурка, впадает в Таганрог- ский залив	92 -	88.0 (1)	5 2	0.01–0.06 0.03	0.068–0.094 0.081
23	р. Миус, впадает в Миусский лиман Та- ганрогского залива	258 6680	18.7–38.8 (2) 28.8	15 7	0.07–27.20 4.10 / 0.17	≤0.001–3.202 1.362 / 1.074
24	р. Кагальник, впадает в дельту р. Дон	162 5040	12.3–49.7 (3) 25.9 / 15.7	30 11	0.04–20.10 5.99 / 0.39	0.041–1.320 0.479 / 0.186
25	пр. Ерик, левый приток р. Кагальник	3.6 -	9.1–59.8 (3) 42.8 / 59.5	35 12	0.17–3.42 1.91 / 2.16	0.005–0.982 0.350 / 0.320
	Итого водотоки бассейна Азовского моря		≤0.1–320.5 (69) 43.3 / 23.0	55 227	≤0.01–51.0 4.96 / 1.57	≤0.001–4.410 1.046 / 0.764
Водотоки Прикаспийской низменности						
26	р. Волга, впадает в Каспийское море	3531 1360000	11.6–17.9 (2) 14.8	10 3	0.04–0.28 0.14 / 0.10	0.182–0.420 0.305 / 0.313

Табл. 2. Окончание

№ п/п	Водоток	Длина, км / Площадь водосбора, км ²	CH ₄ в воде, мкл/л	Донные отложения		
				h, см / n	CH ₄ , мкг/г влажного осадка	S _{сульфид} , мг/г влажного осадка
27	р. Сморогда, впадает в оз. Эльтон	21 130	39.0–45.0 (2) 42.0	25 6	0.08–2.45 1.31 / 1.38	1.610–4.500 2.593 / 2.490
28	руч. Горькая речка, впадает в оз. Баскунчак	8 11	1371–2007 (2) 1689	24 6	4.59–24.80 8.94 / 6.16	0.013–1.990 0.786 / 0.446
29	руч. Улан-Благ, впадает в оз. Баскунчак	3 -	21.0–84.3 (3) 50.8 / 47.1	35 11	0.04–1.14 0.36 / 0.24	0.060–4.250 1.321 / 1.020
30	руч. балки Пещерная, впадает в оз. Баскунчак	3 -	13.6 (1)	27 4	0.39–1.80 0.96 / 0.83	0.220–4.100 2.690 / 3.220
	Итого водотоки Прикаспийской низменности		11.6–2007 (10) 365.8 / 42.0	35 30	0.04–24.8 2.33 / 0.55	0.013–4.500 1.549 / 1.230
	ИТОГО ВОДОТОКИ ЕЧР		<0.1–2007 (79) 84.1 / 24.3	55 257	<0.01–51.0 4.58 / 1.35	<0.001–4.500 1.111 / 0.813

*В числителе приведены пределы изменения, в знаменателе — среднее арифметическое / медиана, в скобках количество измерений; ** — для CH₄ и S_{сульфид} в донных отложениях в числителе приведены пределы изменения, в знаменателе — среднее арифметическое / медиана; h — мощность опробованного горизонта отложений, см; n — количество измерений.

в поверхностном слое воды, наряду с CH₄, на ряде станций определены содержания сухого остатка, значения pH и температуры. Для вод притоков озер Эльтон и Баскунчак определены концентрации основных ионов (в настоящей работе приведена их сумма). Пробы донных отложений отобраны с помощью полипропиленовой трубки с остро заточенными краями и поршнем для выдавливания керна. При отборе проб трубку с максимальным усилием вдавливали в отложения до упора.

В одном из малодобитных подземных источников, разгружающихся в долине ручья Горькая речка (приток оз. Баскунчак), отобраны пробы воды на CH₄. Для отбора проб применялись оригинальные способ отбора и устройство, представляющее собой 0.4 литровую емкость-цилиндр с открытыми основанием и верхом. Устройство аккуратно врезалось в отложения (на глубину до 4–5 см), из которых выходит родник, так чтобы не нарушить их структуру, а родник оказался в центре основания данной емкости. После того как было накоплено около 100 мл подземной воды, через верхнее отверстие в емкости с помощью шланга отобраны 2 пробы воды во флаконы, предназначенные для последующего определения метана. Флаконы при отборе проб устанавливали на дне лунки, выкопанной рядом с емкостью для обеспечения самотека.

Отбор, транспортировка, хранение проб и последующее определение метана и сульфидной серы проведены согласно аттестованным методикам (РД 52.24.511–2013; РД 52.24.512–2012; РД 52.24.525–2011). Измерение CH₄ выполнено на газовом хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000.2” с дозатором равновесного пара на пламенно-ионизационном детекторе. Измерение массовой доли S_{сульфид} основано на переводе сульфидов донных

отложений в сероводород действием соляной кислоты и последующей отдувке сероводорода азотом особой чистоты в раствор гидроксида натрия и его определения фотометрическим методом с N, N-диметил-п-фенилендиаминном (РД 52.24.525–2011). При этом в общее содержание S_{сульфид} входят как растворенные в иловой воде свободный сероводород (сумма недиссоциированных молекул H₂S, ионов гидросульфида HS⁻ и ионов сульфида S²⁻) и сульфиды щелочных металлов, так и сульфиды, содержащиеся в твердой фракции, которые представляют собой сульфиды железа и тяжелых металлов, нерастворимые в воде, но растворимые в кислоте.

Определение CH₄ и S_{сульфид} проведено при естественной влажности отложений, при этом их концентрации выражены соответственно в мкг/г и мг/г влажного осадка (вл. о.). Одновременно с отбором проб в заранее взвешенные и пронумерованные бюксы отобрана навеска отложений для определения их влажности и плотности. Величины Eh и pH измерены с помощью электродов портативного pH метра иономера — “Экотест 2000” сразу после отбора проб. Содержание сухого остатка и основных ионов в воде определено по стандартным методикам (Руководство по химическому анализу ..., 2009).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температура вод водотоков в период исследований варьировалась в диапазоне от 0.5 до 29 °C, с минимальными значениями в ноябре и марте (до 2 °C) и максимальными в летние месяцы (см. табл. 1). Для исследованных вод водотоков в основном характерна слабощелочная и щелочная

среда (рН — от 7.67 до 8.91, в среднем 8.10). Исключением являются воды притоков оз. Баскунчак, значения рН в которых изменялись в слабощелочном и нейтральном диапазоне (от 5.56 до 7.27, в среднем 6.78), что обусловлено существенным преобладанием в формировании их стока подземного питания (Гарькуша и др., 2023).

В условиях характерного для территории степной зоны недостаточного увлажнения и засушливого климата воды многих средних и малых водотоков, в соответствии с классификацией О. А. Алекина (Алекин, 1970), имеют высокую минерализацию. Так, содержание сухого остатка в воде рек Западный Маныч, Сал, Большое Куберле, Тузлов, Аюта, Глубокая, Миус, Цимла, Темерник и протоки Черкасская, относящихся к водотокам бассейна Азовского моря, составляет 1.553–5.056 г/л (в среднем 2.472 г/л). Значительно более высокая минерализация (59.4–258.7 г/л, в среднем 163.0 г/л) характерна для притоков оз. Баскунчак, что обусловлено разгрузкой в их долинах восходящих подземных водно-газовых потоков, насыщающихся солью при взаимодействии с соляными линзами, находящимися под слоем осадочных пород (Гарькуша и др., 2023).

Концентрации CH_4 в воде исследованных водотоков варьируются от <0.1 до 2007 мкл/л (в среднем 84.1 мкл/л, медиана 24.3 мкл/л) (табл. 1 и 2), при этом наибольшее количество значений (72 %) приходится на диапазон 10.1–100.0 мкл/л (рис. 2а). Минимальные концентрации (<10.0 мкл/л) установлены в воде рек Калитва, Кадамовка, Аюта и ручья в пос. Синегорский, протекающих в районе исследования в пределах восточных и юго-восточных склонов Донецкого кряжа, а также в воде р. Цимла и Донского магистрального канала, соединяющего бассейны р. Дон (канал вытекает из Цимлянского водохр.) и р. Маныч (Веселовское водохр.).

Аномально высокие концентрации CH_4 (1371–2007 мкл/л) выявлены в воде ручья Горькая речка (притока оз. Баскунчак), что, вероятно, обусловлено его поступлением в составе вод многочисленных малобитных подземных источников, разгружающихся в долине ручья. В одном из таких малобитных источников, расположенных в пойме ручья, измеренные в это же время концентрации CH_4 составляли 5725–8895 мкл/л. Достаточно высокие концентрации CH_4 наблюдались в период экспедиционных исследований в августе 2011 г. в воде рек Мертвый Донец (107.6–183.0 мкл/л) и Темерник (186.6–320.5 мкл/л), подверженных влиянию промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод г. Ростов-на-Дону (Бакаева и др., 2014; Котова, Князева, 2022), а также в октябре 2014 г. на слабопроточном, заиленном участке р. Глубокая (274.4 мкл/л), испытывающей загрязнение фосфорсодержащими веществами (Гибель рыбы ..., 2016).

Во всех этих сильно эвтрофированных водотоках периодически наблюдается массовая гибель рыбы, информация, о чем публикуется на сайтах информационных агентств и природоохранных организаций (Специалисты оценивают ущерб ..., 2006; Минприроды подтвердили массовую ..., 2023).

Донные осадки исследованных участков водотоков представлены илесто-песчаными отложениями, как правило, от темно-серого до черного цвета по всей длине отобранной колонки. Подобный цвет отложений, наряду с восстановительными условиями (Еh от –350.0 до +4.0 мВ, в среднем –159.7 мВ; количество определений $n = 179$) и нередко (до 15 % проб) ощущаемым запахом сероводорода разной интенсивности, свидетельствует об активно идущих процессах сульфатредукции с метаболизмом образуемого сероводорода до гидротроилита (Волков, 1984). Значения рН отложений варьируются от 6.01 до 8.21 (в среднем 7.39; количество определений $n = 172$), при этом для большинства отложений характерна нейтральная (44 % проб) или слабощелочная (48 % проб) среда, и лишь в отдельных горизонтах отложений водотоков Тузлов, Большая Крепкая, Горькая речка и Улан-Благ наблюдается слабощелочная среда (рН <6.5). В таких кислотно-щелочных условиях ощущаемый по запаху свободный сероводород находится в основном в виде недиссоциированных

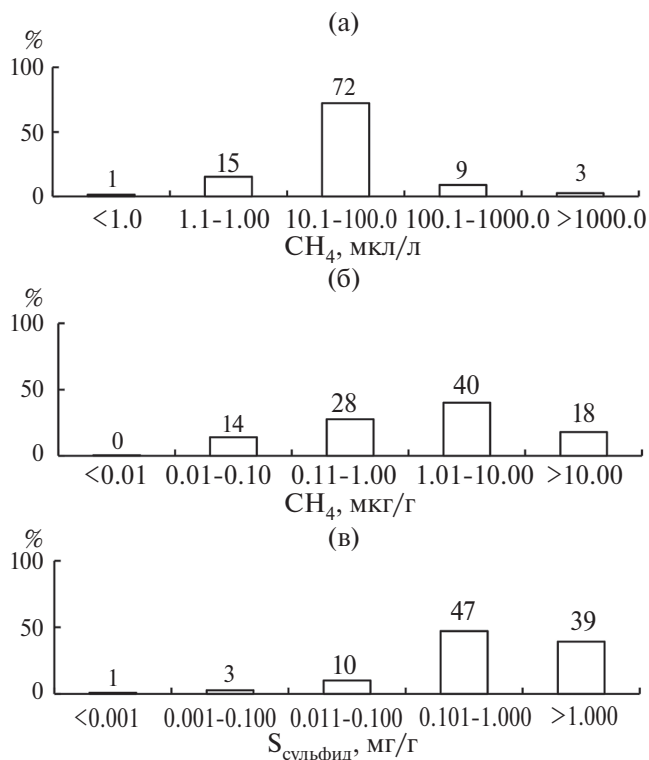


Рис. 2. Частота встречаемости концентраций CH_4 в воде (а), а также концентраций CH_4 (б) и $\text{S}_{\text{сульфид}}$ (в) в донных отложениях водотоков степной зоны ЕЧР (проанализирован весь массив данных).

молекул H_2S и ионов гидросульфида HS^- в соотношении 30 % к 70 % молей при расчете на среднее значение pH (Никаноров, Иваник, 2014). Влажность донных осадков варьируется в пределах 15.3–68.1 %, плотность — 1.23–2.77 г/см³, обычно, соответственно, уменьшаясь и увеличиваясь к нижним горизонтам. При этом из-за изменения гранулометрического и минерального составов отложений по вертикальному профилю, не всегда максимальная влажность наблюдается в поверхностном слое, а максимальная плотность в самом нижнем горизонте.

Концентрации CH_4 и $\text{S}_{\text{сульфид}}$ в донных отложениях изученных водотоков изменяются соответственно в диапазоне от <0.01 до 51.0 мкг/г вл. о. (медиана — 1.35 мкг/г, среднее значение — 4.58 мкг/г) и от <0.001 до 4.50 мг/г вл. о. (медиана — 0.813 мг/г, среднее значение — 1.111 мг/г) (табл. 2). Сравнение с другими типами водных объектов — водотоки севера ЕЧР (устьевые участки рек Северная Двина и Кянда, и их притоки), водохранилища юга ЕЧР, пресные и минерализованные озера, пресные и морские лиманы Азово-Черноморского бассейна, Азовское море (Федоров и др., 2014; 2023; Гарькуша, Федоров, 2014, 2022; Гарькуша и др., 2019, 2022, 2023; Fedorov et al., 2019; Gar'kusha, Fedorov, 2022) показывает, что в целом для отложений водотоков степной зоны ЕЧР характерны одни из самых высоких медианных и средних концентраций CH_4 и $\text{S}_{\text{сульфид}}$, что свидетельствует об активно протекающих процессах метаногенеза и сульфатредукции.

Следует отметить, что во многих водотоках бассейна Азовского моря, в том числе р. Дон, содержание $\text{S}_{\text{сульфид}}$ как правило, выше, чем в более соленом Азовском море, в отложениях которого массовая доля $\text{S}_{\text{сульфид}}$ варьируется от <0.005 до 2.93 мг/г (медиана 0.26 мг/г, среднее содержание 0.44 мг/г, $n = 107$, максимальная глубина кернов до 0.7 м) (Fedorov et al., 2019; Gar'kusha, Fedorov, 2022). Возможно, это связано с различным соотношением содержаний основных форм восстановленной серы в исследованных отложениях Азовского моря и водотоков и, в частности, с увеличением в твердой фазе осадков водотоков доли сульфидной серы (кислоторастворимых сульфидов). Это, согласно (Волков, 1984), может наблюдаться в строго анаэробных условиях, с достаточным для связывания образующегося H_2S содержанием реакционноспособного железа (главным образом Fe^{2+}), что приводит к отсутствию избытка H_2S и его окислителей. В этом случае, образование кислоторастворимых сульфидов не сопровождается значительным накоплением пирита (пиритизацией) или других восстановленных форм серы, что, наряду со стабильностью кислоторастворимых сульфидов в твердой фазе осадков, обуславливает их высокое содержание и доминирование над всеми остальными производными H_2S (Волков, 1984), а значит дает возможность по концентрациям

сульфидной серы судить об интенсивности процессов сульфатредукции. Такие условия, в целом, характерны для отложений исследуемых водотоков и в меньшей степени для Азовского моря, изученные отложения которого более аэробны (аэробно-анаэробные) (Хрусталева, 1999; Гарькуша, Федоров, 2010; Gar'kusha, Fedorov, 2022) и, вероятно, содержат меньше, чем в водотоках, реакционных форм железа, из-за снижения концентраций, как взвешенной, так и растворенной его форм в воде по направлению “река — море” (Федоров и др., 2016). Это, при относительно высоких концентрациях органического вещества в отложениях Азовского моря (Федоров и др., 2009), по всей видимости, обуславливает превышение продуктивности сульфатредукции над ресурсом реакционноспособного железа. В таких условиях уменьшение содержания сульфидной серы в твердой фазе осадков и ее доли в суммарном сероводороде, вероятно, происходит за счет преимущественного использования имеющегося реакционноспособного железа и образующихся сероводорода, а также части кислоторастворимых сульфидов на процессы пиритизации, что типично для морских экосистем (Волков, 1984).

В отложениях водотоков наиболее часто встречаемыми являются диапазоны концентраций CH_4 1.01–10.0 мкг/г и 0.11–1.00 мкг/г, на которые соответственно приходится 40 и 28 % отобранных проб (рис. 26). Для $\text{S}_{\text{сульфид}}$ наиболее встречаемыми (86 %) являются концентрации выше 0.10 мг/г, с преобладанием диапазона концентраций от 0.101 до 1.00 мг/г (47 %). Наиболее высокие концентрации CH_4 (медианы — от 2.12 до 21.0 мкг/г) зафиксированы в порядке убывания в водотоках Черкасская, Глубокая, Горькая речка, Западный Маныч, Кундрючья, Дон, Аксай, Мертвый Донец, Темерник, Сал, Ерик и Грушевка (табл. 2). Наиболее высокие концентрации $\text{S}_{\text{сульфид}}$ (медианы — от 1.20 до 3.22 мг/г) наблюдаются в ручье балки Пещерная, реках Кундрючья, Большая Крепкая, Аюта, Сморогда, Глубокая, Западный Маныч, Калитва, Черкасская, Кадамовка, Темерник и Грушевка. Минимальные концентрации как CH_4 (медиана — <0.15 мкг/г), так и $\text{S}_{\text{сульфид}}$ (медиана — <0.10 мг/г) зафиксированы в песчано-алевритовых и песчано-гравийно-алевритовых отложениях р. Мокрая Чубурка и ручья в пос. Синегорский. Такими же низкими концентрациями CH_4 (медианы — <0.15 мкг/г), при более высоких концентрациях $\text{S}_{\text{сульфид}}$ (медианы — 0.212–0.828 мг/г), характеризуются алевритопелитовые отложения рек Цимла и Сухая Чубурка, а также песчано-алевритовые отложения р. Волга.

Распределение CH_4 по вертикальному разрезу большинства колонок (43 из 56) отложений исследованных водотоков (рис. 3) характеризуется увеличением его концентраций от поверхностного 0–2 см слоя к более нижним горизонтам. При этом нередко максимальные его концентрации отмечаются уже

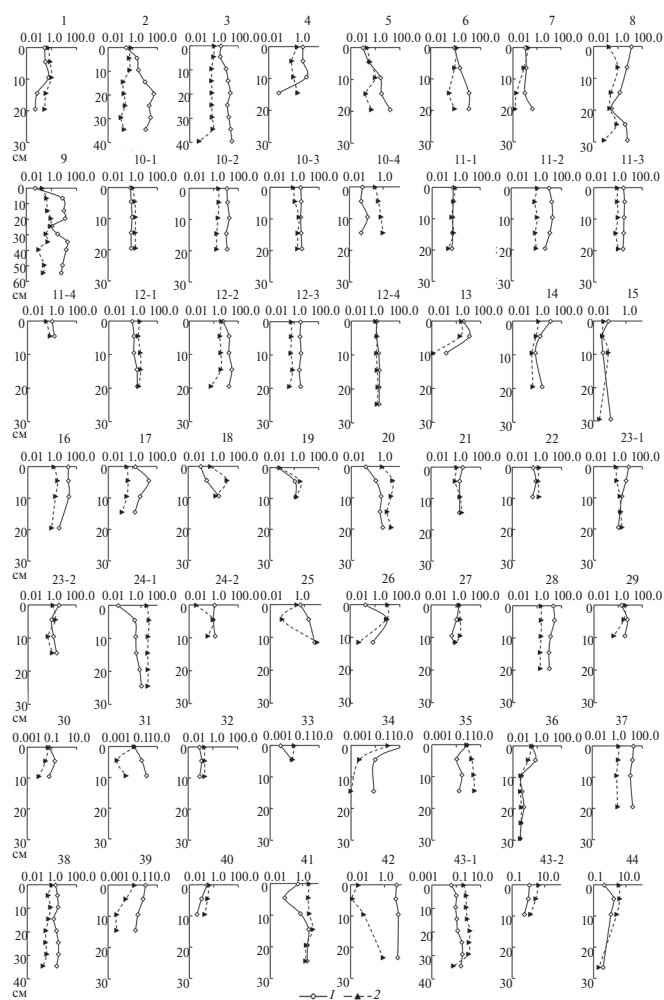


Рис. 3. Распределение концентраций CH_4 в мкг/г (1) и $\text{S}_{\text{сульфид}}$ в мг/г (2) по вертикальному профилю донных отложений водотоков степной зоны ЕЧР (Местоположение станций отбора проб приведено в табл. 1).

в 2–5 см слое (12 из 43 колонок), чаще — на глубине 5–20 см от поверхности дна (25 колонок), в редких случаях — в более глубоких слоях (3 колонки — станции №№ 15, 24–1, 43–1), после чего концентрации CH_4 уменьшаются, в том числе до минимальных значений. Последнее, вероятно, обусловлено снижением лабильности органического вещества вниз по разрезу отложений (Федоров и др., 2007; Гарькуша, Федоров, 2010). Иногда наблюдаются два пика повышенных его концентраций (4 колонки — станции №№ 3, 8, 9, 38).

В некоторых колонках (13 из 56) максимальные концентрации метана установлены в поверхностном 0–2 см горизонте донных отложений. Для большинства таких колонок, как правило, характерно, либо значительное преобладание тонкозернистых фракций в поверхностном слое, по сравнению с нижними более опесчаненными горизонтами (станции №№ 14, 27, 34, 35, 37, 40), и/или наличие

в поверхностном слое полуразложившихся остатков водных растений (станции №№ 8, 11–1, 39).

Аналогичное распределение по вертикальному профилю изученных отложений в целом характерно и для концентраций $\text{S}_{\text{сульфид}}$. Некоторым отличием от распределения CH_4 является более частая фиксация максимальных концентраций $\text{S}_{\text{сульфид}}$ в менее глубоких горизонтах отложений — в 0–2 и 2–5 см слоях (33 из 56 колонок), что установлено и для исследованных нами (Гарькуша, Федоров, 2022) водохранилищ и прудов бассейна Азовского моря.

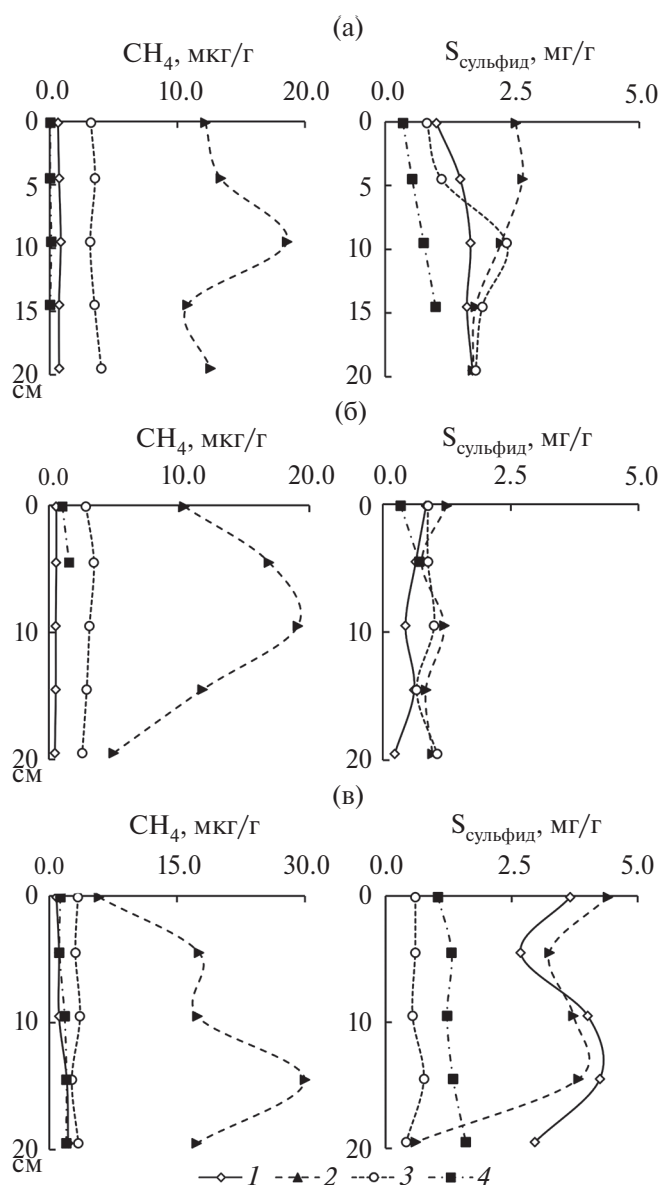


Рис. 4. Распределение концентраций CH_4 в мкг/г и $\text{S}_{\text{сульфид}}$ в мг/г по вертикальному профилю донных отложений рек Дон (а), Мертвый Донец (б) и Темерник (в) в периоды сезонных наблюдений: 1 — 25.05.2011 г., 2 — 04.08.2011 г., 3 — 28.11.2011 г., 4 — 14.03.2012 г.

На примере рек Мертвый Донец, Темерник и Дон, где на одних и тех же станциях (табл. 1, рис. 3, станции №№ 10, 11, 12, а также рис. 4) проведены сезонные наблюдения за распределением CH_4 и $S_{\text{сульфид}}$ по вертикальному профилю отложений, видно, что их концентрации изменяются не только по величине, но и по расположению максимальных и минимальных значений. Как правило, максимальные концентрации CH_4 и $S_{\text{сульфид}}$ наблюдаются в летний период (август), минимальные — зимой (март, подледный период) и весной (май). При этом наиболее отчетливый пик максимума CH_4 фиксируется летом на глубине от 5 до 15 см от поверхности отложений, в остальные периоды, наряду с существенно меньшими его концентрациями, профиль распределения CH_4 сглажен. В то же время сезонные различия по концентрациям $S_{\text{сульфид}}$ в отложениях менее выражены, чем по CH_4 , с несколько более значительной амплитудой в поверхностном 0–5 см слое. Для установления факторов, обуславливающих наблюдаемые сезонные изменения концентраций CH_4 и $S_{\text{сульфид}}$ по профилю отложений, требуются дополнительные исследования. Можно предположить, что эти изменения в основном связаны с динамикой температуры и окислительно-восстановительного потенциала, влияющих на интенсивность образования и окисления CH_4 и H_2S , а для концентраций $S_{\text{сульфид}}$ также, возможно, и с перераспределением форм восстановленной серы по профилю отложений.

Корреляционный анализ всего блока данных показывает слабую прямую связь (рис. 5а, коэффициент корреляции $r = 0.13$, коэффициент значимости $P < 0.05$) между концентрациями CH_4 и $S_{\text{сульфид}}$ в донных отложениях изученных водотоков. Это

несколько противоречит характерной для отложений океанических и морских акваторий зональности протекания биогеохимических процессов в анаэробной обстановке, обуславливающей обратную зависимость между концентрациями CH_4 и H_2S (Введение). Между тем, в ходе исследований авторов, проведенных в Рыбинском вдхр. (Федоров и др., 2007), водохранилищах и осолоненных лиманах юга ЕЧР (Гарькуша, Федоров, 2022; Гарькуша и др., 2022), устьевых областях рек Дон (Гарькуша, Федоров, 2010) и Северной Двины (Гарькуша, Федоров, 2014), также, как и в водотоках, установлено наличие не высоких, но значимых прямых связей между концентрациями CH_4 и $S_{\text{сульфид}}$, что указывает на синхронность процессов метаногенеза и сульфатредукции в отдельных слоях отложений перечисленных водоемов и водотоков.

Ранее в работах (Oremland, Teylor, 1978; Pimenov et al., 1993; Holmer, Kristensen, 1994; Галимов, 1995; Buckley et al., 2008; Jørgensen, Parkes, 2010) показано, что пространственная разобщенность метаногенов и сульфатредукторов не является обязательной и обе группы микроорганизмов могут развиваться в одном горизонте, даже при высоких концентрациях сульфатов, при этом во многих случаях пики скорости сульфатредукции и метаногенеза, а также концентраций CH_4 и H_2S совпадают. Так, в зоне анаэробных осадков Бенгальского апвеллинга (одного из наиболее продуктивных районов океана) зафиксировано синхронное развитие процессов сульфатредукции и метаногенеза (Pimenov et al., 1993), обусловленное накоплением ацетата и триметиламина, образующихся при разложении холина и глиценбетаина — продуктов распада фито и зоопланктона (King, 1984). Отмечается,

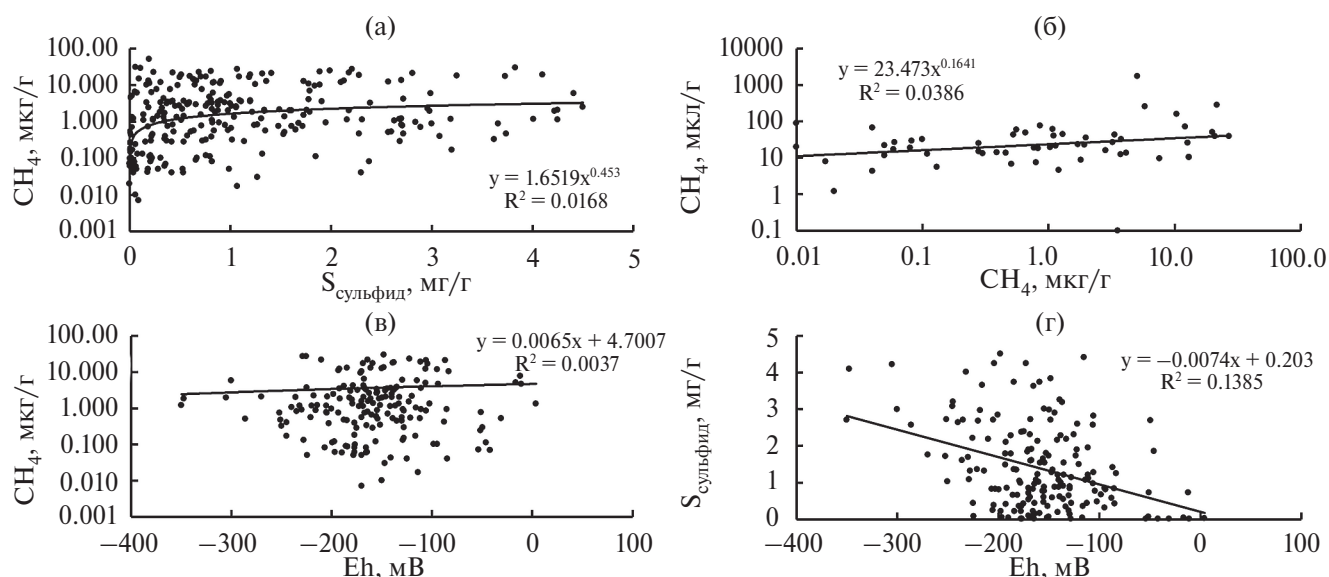


Рис. 5. Зависимости между концентрациями CH_4 и H_2S в донных отложениях (а), концентрациями CH_4 в 0–2 см слое отложений и в поверхностном слое воды (б), значениями Eh и концентрациями CH_4 (в) и H_2S (г) в отложениях водотоков степной зоны ЕЧР.

что преимущественным субстратом для развития метаногенов, изолированных из осадков шельфа зоны апвеллинга, был триметиламин, не являющийся питательным субстратом для сульфатредуцирующих бактерий. Аналогичный механизм образования CH_4 и H_2S описан в работе (Fiebig, Cottshalk, 1983), в которой показано существование пищевой цепи между сульфатвосстанавливающими и метанобразующими бактериями на среде с холином и сульфатами. Метабиотический рост этих бактерий способствовал полной минерализации холина до метана, сероводорода, углекислоты и аммония. При этом метаногенез протекал в две фазы. В течение первой фазы сульфатредукторы полностью разрушали холин с образованием триметиламина, ацетата и H_2S , а метаногены сбраживали триметиламин до CH_4 , NH_4^+ и CO_2 через диметил- и метиламин как интермедиаты. Во вторую фазу метаногенеза происходил катаболизм ацетата, с образованием CH_4 и CO_2 (Fiebig, Cottshalk, 1983). В целом, анализ собственных данных и опубликованных работ позволяет заключить, что в условиях повышенного содержания органических веществ, даже при наличии сульфатов, взаимоотношения между сульфатредукторами и метаногенами могут носить метабиотический характер.

Кроме этого, синхронное образование CH_4 и H_2S может быть обусловлено протеканием в отложениях альтернативных процессов их генерации. Например, в донные осадки участков, куда сбрасываются загрязненные фекалиями стоки, а также стоки с сельскохозяйственных полей, возможен привнос сульфитредуцирующих клостридий, способных образовывать H_2S (Fedorov et al., 2019). При этом в таких местах метаногенез может идти по неконкурентному пути восстановления метилированных аминов, которые не используются сульфатредукторами (Maltby et al., 2018).

Между концентрациями CH_4 в 0–2 см слое донных отложений и в поверхностном слое воды для всего массива данных значимая связь отсутствует ($r = 0.2$, $P > 0.05$) (рис. 5б). Однако, если исключить из массива одну точку с аномально высокими концентрациями CH_4 (в среднем 1689 мкл/л), по всей видимости, обусловленными его поступлением в руч. Горькая речка с подземными водами, то прямая связь станет значимой и ее теснота увеличится ($r = 0.35$, $P < 0.01$). Это согласуется с работой (Федоров и др., 2007), в которой показано, что в таких неглубоких водных объектах как р. Дон с притоками, Таганрогский залив, Рыбинское вдхр. и шхеры Ладожского оз., тесная прямая связь наблюдается не только между концентрациями метана в донных осадках и придонном слое воды, но и в донных осадках и поверхностном слое воды. На 1–2 порядка более высокие концентрации метана в отложениях, по сравнению с водной толщей, в перечисленных водных объектах, в том числе и в рассматриваемых в настоящей статье водотоках,

обуславливают существование диффузионного потока из осадков в воду и, как следствие, наличие вышеобозначенных прямых зависимостей.

Наблюдается обратная зависимость между концентрациями $S_{\text{сульфид}}$ и значениями Eh (рис. 5г, $r = -0.37$, $P < 0.01$), установленная также в отложениях лиманов и водохранилищ юга европейской части России (Гарькуша, Федоров, 2022; Гарькуша и др., 2022). Данная связь объясняется тем, что при деструкции органических и неорганических веществ расходуется кислород, а, следовательно, снижается окислительно-восстановительный потенциал. Это приводит к активизации анаэробных процессов в отложениях, в ходе которых такие акцепторы электронов как NO_3^- (денитрификация), Mn^{4+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} (сульфатредукция) и $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ (метаногенез) в соответствии с термодинамикой (снижением выхода энергии в направлении от денитрификации к метаногенезу) последовательно используются для анаэробного окисления органического вещества (Froelich et al., 1979). Не все эти процессы активно протекают в анаэробной среде донных осадков и, в случае отсутствия или небольшого количества перечисленных акцепторов электронов, некоторые из процессов могут либо полностью подавляться, либо протекать в небольшом по мощности слое. Поскольку водотоки степной зоны европейской части России, как правило, наряду с достаточно большим содержанием сульфатов в воде (более 100–200 мг/л (Никаноров, 2011)), характеризуются и анаэробными условиями в отложениях, то в последних идут процессы сульфатредукции, особенно интенсивные, судя по концентрациям $S_{\text{сульфид}}$ в верхних горизонтах.

Обращает внимание отсутствие значимых связей между Eh и концентрациями CH_4 (рис. 5в), также характерное для донных осадков лиманов и водохранилищ юга европейской части России (Гарькуша, Федоров, 2022; Гарькуша и др., 2022). Это, вероятно, обусловлено тем, что в анаэробных условиях, которые повсеместно наблюдаются в исследованных отложениях, окислительно-восстановительный потенциал (Eh) перестает играть роль ограничивающего фактора для метаногенеза. По всей видимости, в восстановительной обстановке образование CH_4 определяется главным образом наличием питательных субстратов и конкуренцией за них метаногенных архей с другими видами анаэробных микроорганизмов и, прежде всего, бактериями-сульфатредукторами.

ВЫВОДЫ

1. Для многих средних и малых водотоков степной зоны европейской части России, относящихся к бассейну Азовского моря и расположенных в условиях засушливого климата, характерна высокая минерализация вод (до 5.056 г/л). Еще более

высокая минерализация (59.4–258.7 г/л) наблюдается в воде притоков оз. Баскунчак, в питании которых доминирующую роль играет разгрузка в их долинах высокоминерализованных подземных вод.

2. Концентрации CH_4 в воде исследованных водотоков варьируются от <0.1 до 2007 мкл/л (медиана 24.3 мкл/л), при этом наибольшее количество значений (72 %) приходится на диапазон 10.1–100.0 мкл/л. Максимальные концентрации CH_4 (1371–2007 мкл/л) установлены в воде ручья Горькая речка, в долине которого происходит разгрузка вод многочисленных малодобитных подземных источников, содержащих аномально большие концентрации CH_4 (до 8895 мкл/л). Относительно высокие концентрации CH_4 (107.6–320.5 мкл/л) выявлены в воде рек Мертвый Донец, Темерник и Глубокая, подверженных сильному загрязнению промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. Установленная для всего массива данных по водотокам значимая прямая связь между концентрациями CH_4 в воде и в 0–2 см слое донных осадков, наряду с существенно более высокими (на 1–2 порядка) его концентрациями в последних, свидетельствует об отложениях, как важном источнике поступления CH_4 в воду и его эмиссии в атмосферу.

3. Для изученных илисто-песчаных отложений водотоков характерны нейтральная или слабощелочная среда и восстановительная обстановка, что наряду с их преимущественно темно-серой до черной окраской, может указывать на активно протекающие процессы сульфатредукции с метаболизмом образуемого сероводорода до гидротроилита — одного из основных слагаемых сульфидной серы.

4. Интенсивная сульфатредукция сопровождается активным метаногенезом, о чем свидетельствуют высокие концентрации в донных отложениях как $\text{S}_{\text{сульфид}}$, так и CH_4 , изменяющиеся в пределах от < 0.001 до 4.50 мг/г вл. о. (медиана — 0.813 мг/г) и от < 0.01 до 51.0 мкг/г вл. о. (медиана — 1.35 мкг/г), соответственно. Для CH_4 наиболее частыми являются концентрации от 0.11 до 10.0 мкг/г (68 % проб), для $\text{S}_{\text{сульфид}}$ — > 0.10 мг/г (86 %). Высказано предположение, что более высокие концентрации $\text{S}_{\text{сульфид}}$ в отложениях многих водотоков бассейна Азовского моря, в том числе р. Дон, по сравнению с Азовским морем, связаны с перераспределением продуктов метаболизма сероводорода в сторону увеличения доли сульфидной серы в твердой фазе осадков водотоков.

5. Распределение CH_4 по вертикальному разрезу большинства колонок отложений исследованных водотоков характеризуется увеличением его концентраций от поверхностного 0–2 см слоя к нижним горизонтам, в которых отмечается максимальный пик, после чего концентрации CH_4 обычно уменьшаются, в том числе до минимальных значений. Отличием распределения $\text{S}_{\text{сульфид}}$ от

распределения CH_4 является более частая фиксация максимальных концентраций $\text{S}_{\text{сульфид}}$ в менее глубоких горизонтах отложений — в 0–2 и 2–5 см слоях. Наблюдаются сезонные изменения в распределении CH_4 и $\text{S}_{\text{сульфид}}$ по вертикальному профилю отложений не только по уровню их концентраций, но и по расположению максимальных и минимальных значений.

6. В донных осадках исследованных водотоков для всего массива данных установлено наличие слабой, но значимой прямой связи ($r = 0.13$, $P < 0.05$) между концентрациями CH_4 и $\text{S}_{\text{сульфид}}$, что указывает на синхронные процессы образования этих газов в отдельных слоях отложений изученных водотоков. Сделан вывод, что в условиях повышенного содержания органических веществ, даже при наличии сульфатов, взаимоотношения между сульфатредукторами и метаногенами могут носить метабиотический характер.

Авторы искренне благодарят научного редактора М. И. Дину и рецензентов за сделанные замечания и пожелания.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 23-27-00330, <https://rscf.ru/project/23-27-00330/> в ЮФУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О. А. (1970) Основы гидрохимии. Ленинград: Изд-во “Гидрометеиздат”, 414 с.
- Бакаева Е. Н., Игнатова Н. А., Черникова Г. Г., Рудь Д. А. (2014) Токсичность вод и донных отложений урбанизированного участка реки Темерник (г. Ростов-на-Дону, ЮФО). *Научное обозрение. Биологические науки* (1), 31–32.
- Волков И. И. (1984) Геохимия серы в осадках океана. Москва: Изд-во “Наука”, 272 с.
- Галимов Э. М. (1995) Метанообразование в морских осадках в зоне сульфатредукции. *ДАН* **342**(2), 219–221.
- Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А. (2010) Метан в устьевой области реки Дон. Ростов-на-Дону — Москва: ЗАО “Ростиздат”, 181 с.
- Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А. (2014) Метан в воде и донных отложениях устьевой области Северной Двины в зимний период. *Океанология* **54**(2), 178–188.
- Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А. (2022) Метан и сероводород в донных отложениях водохранилищ и прудов бассейна Азовского моря. *Известия Вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки* (3), 37–53.
- Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А., Андреев Ю. А., Тамбиева Н. С., Михайленко О. А. (2019) Метан и сульфидная сера в донных отложениях озера Байкал. *Геохимия* **64**(4), 427–439.
- Gar'kusha D. N., Fedorov Yu. A., Andreev Yu. A., Tambieva N. S., Mikhailenko O. A. (2019) Methane and Sulfide Sulfur in the Bottom Sediments of Lake Baikal. *Geochem. Int.* **57**(4), 466–479.

- Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А., Трубник Р. Г., Доценко Н. В. (2022) Метан и сероводород в донных отложениях лиманов Азово-Черноморского бассейна. *Антропогенная трансформация природной среды* 8(1), 6–20.
- Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А., Трубник Р. Г., Талпа Б. В., Ковалев Е. А. (2023) Концентрация и эмиссия метана и сероводорода в озере Баскунчак, ручье балки Улан-Благ и дегазирующих источниках подземных вод в весенний период. *Известия Вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки* (3), 80–92.
- Гибель рыбы 5 июля 2016 года на участке реки Глубокая (х. Нижний Пиховкин Каменского района Ростовской области). URL: <https://azniir.kh.vniro.ru/content/read/archive/novosti/gibel-ryby-5-iyulya-2016-goda-na-uchastke-reki-glubokaya-h-nizhniy-pihovkin-kamenskogo-rayona-rostovskoy-oblasti>. Дата обращения: 28.03.2024 г.
- Дзюбан А. Н. (2014) Метаногенез и деструкция органического вещества в донных осадках техногенных водных объектов. *Водные ресурсы* 41(3), 330–338.
- Дзюбан А. Н., Кузнецова И. А., Пименов Н. В. (2001) Микробиологические процессы деструкции органического вещества в донных осадках Балтийского моря. *Океанология* 41(2), 217–223.
- Иванов М. В., Русанов И. И., Пименов Н. В., Байрамов И. Т., Юсупов С. К., Саввичев А. С., Леин А. Ю., Сапожников В. В. (2001) Микробные процессы цикла углерода и серы в озере Могильном. *Микробиология* 70(5), 675–686.
- Котова В. Е., Князева Т. В. (2022) Характер распределения ПАУ и тяжелых металлов в донных отложениях рек Дон и Мертвый Донец. Материалы Междунар. научной экологической конференции, посвященной 100-летию КубГАУ “Охрана окружающей среды — основа безопасности страны”. Краснодар: Кубанский государственный аграрный университет им. И. Т. Трубилина, 465–467.
- Кузнецов С. И., Саралов А. Е., Назина Т. Н. (1985) Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах. Москва: Изд-во “Наука”, 213 с.
- Леин А. Ю., Иванов М. В. (2009) Биогеохимический цикл метана в океане / Отв. ред. А. П. Лисицын. Москва: Изд-во “Наука”, 576 с.
- Леин А. Ю., Русанов И. И., Павлова Г. А., Дара О. М., Верховская З. И., Захарова Е. Е., Юсупов С. К., Иванов М. В. (2011) Об источниках энергии в процессе диагенеза (на примере Черного моря). *Литология и полезные ископаемые* (2), 154–169.
- Лурье П. М., Панов В. Д. (2021) Реки бассейна Азовского моря: Гидрография и режим стока. Ростов-на-Дону: ООО “Донской издательский дом”, 670 с.
- Минприроды подтвердили массовую гибель рыбы в реке Темерник в Ростовской области, 4 июля 2023, 14:26. URL: <https://rostovgazeta.ru/news/2023-07-04/minprirody-podtverdili-massovuyu-gibel-ryby-v-reke-temernik-v-rostovskoy-oblasti-2974677>. Дата обращения: 28.03.2024 г.
- Михайлов В. Н., Добровольский А. Д., Добролюбов С. А. (2008) Гидрология: Учебник для Вузов. 3-е изд., стер. Москва: Высшая Школа, 463 с.
- Намсараев Б. Б., Самаркин В. А., Нельсон К., Кламп В., Бухгольц Л., Ремсен К., Майер Ч. (1994) Микробиологические процессы круговорота углерода и серы в донных осадках озера Мичиган. *Микробиология* 63(4), 730–839.
- Никаноров А. М. (2011) Региональная гидрохимия: Учебное пособие. Ростов-на-Дону: Изд-во “НОК”, 388 с.
- Никаноров А. М., Иваник В. М. (2014) Словарь-справочник по гидрохимии и качеству вод суши (понятия и определения). Ростов-на-Дону: Институт водных проблем РАН, 548 с.
- Пименов Н. В., Саввичев А. С., Русанов И. И., Леин А. Ю., Иванов М. В. (2000) Микробиологические процессы цикла углерода и серы на холодных метановых сипах северной Атлантики. *Микробиология* 69(6), 831–843.
- РД 52.24.511–2013 (2013) Массовая доля метана в донных отложениях. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара. Ростов-на-Дону: Росгидромет, ГУ “Гидрохимический институт”, 19 с.
- РД 52.24.512–2012. (2012) Объемная концентрация метана в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара. Ростов-на-Дону: Росгидромет, ГУ “Гидрохимический институт”, 23 с.
- РД 52.24.525–2011. (2011) Массовая доля сульфидной серы в донных отложениях. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с N, N-диметил-п-фенилендиамином. Ростов-на-Дону: Росгидромет, ГУ “Гидрохимический институт”, 26 с.
- Розанов А. Г., Кокрятская Н. М., Гурский Ю. Н. (2017) Состав иловых вод и форм соединений серы в донных осадках северо-восточной части Черного моря. *Литология и полезные ископаемые* (4), 291–305.
- Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1 (2009) / Под ред. Л. В. Боевой. Ростов-на-Дону: Изд-во “НОК”, 1037 с.
- Саввичев А. С., Русанов И. И., Захарова Е. Е., Веслополова Е. Ф., Мицкевич И. Н., Кравчишина М. Д., Леин А. Ю., Иванов М. В. (2008) Микробные процессы циклов углерода и серы в Белом море. *Микробиология* 77(6), 823–838.
- Специалисты оценивают ущерб от гибели рыбы в реке Мертвый Донец — DONTR.RU. 29 августа 2006, 10:45. URL: <https://dontr.ru/novosti/3713554-20406/>. Дата обращения: 28.03.2024 г.
- Федоров Ю. А., Гарькуша Д. Н., Доценко И. В., Афанасьев К. А. (2014) Метан и сероводород в лечебных сульфидных глинах (на примере озера Большой

- Тамбукан). *Известия Вузов. Сев.-Кав. регион. Серия Естеств. Науки* (3), 102–109.
- Федоров Ю. А., Гарькуша Д. Н., Савицкий В. А. (2023) Метаново-сероводородные флуктуации в донных отложениях малых рек Онежского залива Белого моря. *Материалы XXV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии*. Т. II. Москва: ИО РАН, 230–234.
- Федоров Ю. А., Доценко И. В., Дмитрик Л. Ю. (2016) Железо в поверхностных и подземных водах бассейна Азовского моря. *Известия Вузов. Сев.-Кав. регион. Серия Естеств. Науки* (3), 91–99.
- Федоров Ю. А., Доценко И. В., Кузнецов А. Н., Белов А. А., Логинов Е. А. (2009) Закономерности распределения S_{org} в донных отложениях российской части Азовского моря. *Океанология* **49**(2), 229–236.
- Федоров Ю. А., Тамбиева Н. С., Гарькуша Д. Н., Хорошевская В. О. (2007) Метан в водных экосистемах. 2-е изд., перераб. и доп. Ростов-на-Дону — Москва: ЗАО “Ростиздат”, 330 с.
- Хрусталева Ю. П. (1999) Основные проблемы геохимии седиментогенеза в Азовском море. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 247 с.
- Buckley D. H., Baumgartner L. K., Visscher P. T. (2008) Vertical distribution of methane metabolism in microbial mats of the Great Sippewissett Salt Marsh. *Environ. Microbiol.* (10), 967–977.
- Fedorov Y. A., Gar'kusha D. N., Trubnik R. G., Morozova M. A. (2019) Sulfite-Reducing Clostridia and their Participation in Methane and Hydrogen Sulfide Formation in the Bottom Sediments of Water Objects and Streams of the ETR South. *Water Resour.* **46**(1), S85–S93.
- Fiebig K., Gottschalk G. (1983) Methanogenesis from choline by a co-culture of *Desulfovibrio* sp. and *Methanosarcina barkeri*. *Appl. Environ. Microbiol.* **45**(1), 103–109.
- Froelich P. N., Klinkhammer G. P., Bender M. L., Luedtke G. R., Heath G. R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B., Maynard V. (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1075–1090.
- Gar'kusha D., Fedorov Y. (2022) Methane and hydrogen sulfide in bottom sediments at the sites of dredging and underwater storage of soils in the Sea of Azov. *International Conference on Ocean Studies (ICOS), Vladivostok, Russian Federation*, 127–131.
- Hartmann D. L., Klein Tank A. M. G., Rusticucci M., Alexander L. V., Brönnimann S., Charabi Y., Dentener F. J., Dlugokencky D. R., Easterling D. R., Kaplan A., Soden B. J., Thorne P. W., Wild M., Zhai P. M. (2013) Observations: Atmosphere and Surface, in: *Climate Change 2013: The physical Science Basis, Contribution Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. United Kingdom and New York, NY, USA, Cambridge University Press.*
- Holmer M., Kristensen E. (1994) Coexistence of sulfate reduction and methane production in an organic-rich sediment. *MEPS* (107), 177–184.
- Jørgensen B., Findlay A. J., Pellerin A. (2019) The Biogeochemical Sulfur Cycle of Marine Sediments. *Front Microbiol* **10**, Article 849.
- Jørgensen B. B., Parkes R. J. (2010) Role of sulfate reduction and methane production by organic carbon degradation in eutrophic fjord sediments (Limfjorden, Denmark). *Limnol. Oceanogr.* (55), 1338–1352.
- King G. M. (1984) Methabolism of trimethylamine, choline and glycine betaine by sulfatreducing and methanogenic bacteria in marine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* **48**(2), 648–690.
- Knittel K., Wegener G., and Boetius A. (2018) Anaerobic methane oxidizers. In *Microbial Communities Utilizing Hydrocarbons and Lipids: Members, Metagenomics and Ecophysiology*, ed. T. J. McGenity (Cham: Springer), 1–21.
- Maltby J., Steinle L., Löscher C. R., Bange H. W., Fischer M. A., Schmidt M., Treude T. (2018) Microbial methanogenesis in the sulfate-reducing zone of sediments in the Eckernförde Bay, SW Baltic Sea. *Biogeosciences* (15), 137–157.
- Oremland R. S., Taylor B. F. (1978) Sulfate reduction and methanogenesis in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**(2), 209–214.
- Pimenov N., Davidova I., Belyaev S., Lein A., Ivanov M. (1993) Microbiological processes in marine sediments in the Zaire River Delta and the Benguela upwelling region. *Geomicrobiol.* (11), 157–174.
- Schönheit P., Kristjansson J. K., Thauer R. K. (1982) Kinetic mechanism for the ability of sulfate reducers to out-compete methanogens for acetate. *Arch. Microbiol.* **132**, 285–288.
- Wallenius A. J., Martins Pa. D., Slomp C. P., Jetten M. S. M. (2021) Anthropogenic and Environmental Constraints on the Microbial Methan Cycle in Coastal Sediments. *Front. Microbiol.* **12**, Article 631621.

METHANE AND SULFIDE SULFUR IN WATER AND BOTTOM SEDIMENTS OF STREAMS OF THE STEPPE ZONE OF THE EUROPEAN PART OF RUSSIA

© 2024 D. N. Garkusha^{a, *}, Yu. A. Fedorov^a, N. S. Tambieva^b

^a*Institute of Earth Sciences of the Southern Federal University,
R. Sorge str., 40, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

^b*Hydrochemical Institute,
Stachki Avenue, 198, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

^{*}*e-mail: gardim1@yandex.ru*

The results of long-term studies of the conjugate distribution of concentrations of methane (CH₄) and sulfide sulfur (S_{sulfide}) in bottom sediments of streams of the steppe zone of the European part of Russia are analyzed. In addition to CH₄ and S_{sulfide}, Eh and pH values, humidity and density were determined in various sediment horizons; CH₄, dry residue and pH values were determined in water. Concentrations of CH₄ in the water of watercourses vary from <0.1 to 2007.0 µl/l (median 24.3 µl/l), with the largest number of values (72 %) in the range 10.1–100.0 µl/l. The concentrations of CH₄ and S_{sulfide} in the bottom sediments of watercourses are quite high and vary, respectively, from <0.01 to 51.0 µg/g of wet sediment (median 1.35 µg/g) and from <0.001 to 4.50 mg/g of wet sediment (median 0.813 mg/g). Usually, there is an increase in CH₄ and S_{sulfide} from the surface layer to the subsurface horizons, after which their concentrations decrease. The difference between the distribution of sulfides and the distribution of CH₄ is the more frequent occurrence of maximum concentrations of sulfides in less deep sediment horizons. Seasonal changes in the distribution of CH₄ and S_{sulfide} along the vertical of sediments were recorded not only in terms of their concentrations, but also in the location of maximum and minimum values. There is a weak direct relationship between the concentrations of CH₄ and S_{sulfide}, which indicates synchronous processes of formation of these gases in separate layers of sediments of the studied watercourses. The direct relationship established between the concentrations of CH₄ in water and the 0–2 cm layer of bottom sediments indicates sediments as an important source of CH₄ entering water and its emission into the atmosphere.

Keywords: basin of the Azov and Caspian seas, rivers, streams, channels, water, sediments, methanogenesis, sulfate reduction, hydrogen sulfide, Eh