

УДК 550.47

СОЕДИНЕНИЯ ВОССТАНОВЛЕННОЙ СЕРЫ В ДОННЫХ ОСАДКАХ ВОДОЕМОВ НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ОТДЕЛЕНИЯ ОТ КАНДАЛАКШСКОГО ЗАЛИВА БЕЛОГО МОРЯ (МЕРОМИКТИЧЕСКОЕ ОЗЕРО ТРЕХЦВЕТНОЕ)

© 2023 г. Г. Н. Лосюк^{1, *}, Н. М. Кокрятская¹, Е. А. Вахрамеева¹, Р. А. Алиев²

¹Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН, г. Архангельск, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, г. Москва, Россия

*e-mail: glosyuk@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.09.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 16.02.2023 г.

В работе представлены результаты изучения донных осадков озера Трехцветного, находящегося на меромиктической стадии отделения от Белого моря (Кандалакшский залив). Рассмотрены геохимические параметры процесса бактериальной сульфатредукции – образование и накопление различных форм восстановленной серы во взаимосвязи с содержанием в осадках органического вещества и реакционноспособного железа. Значительный уровень содержания соединений восстановленной серы (до 1.47%) и их распределение в осадках оз. Трехцветного, обусловлены активным процессом сульфатредукции. Активность восстановительных процессов обеспечивается поступлением в осадки лабильного органического вещества, образующегося за счет интенсивно развивающихся микробных сообществ в зоне хемоклина и в толще озерной воды.

Ключевые слова: меромиктическое озеро, донные отложения, сульфатредукция, соединения восстановленной серы, органическое вещество, реакционноспособное железо

DOI: 10.31857/S0030157423050076, EDN: TVALYY

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей является изучение водных экосистем на приарктических территориях Европейского Севера России, не испытывающих антропогенных нагрузок: эти территории наиболее подвержены влиянию нестабильного климата, а донные осадки (ДО) этих акваторий являются накопителями информации о происходящих изменениях. Особый интерес для изучения представляют меромиктические озера – водоемы с уникальной стратифицированной структурой [6, 7, 17, 18, 20, 21, 26, 28, 29, 35, 36, 38]. На территории России насчитывается около 53 таких озер различного происхождения [11], некоторые из них расположены на берегу Белого моря. Известно, что Карельский берег Белого моря ежегодно поднимается после отступления последнего ледника, и в результате такого поднятия небольшие акватории и заливы начинают отделяться от моря и превращаться в прибрежные морские водоемы со стратифицированной структурой [8, 10, 11, 19, 24, 25, 30, 32–34, 37]. Образующиеся озера, находящиеся на разных стадиях изоляции

от моря, являются удобной моделью для изучения особенностей биогеохимических процессов в эволюции водоемов. Вблизи Беломорской Биологической станции им. Н.А. Перцова Биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова были обнаружены и исследуются несколько таких озер на разных стадиях отделения от моря [9, 10, 13, 20, 35, 36], одно из которых – озеро Трехцветное.

Озеро Трехцветное – это полностью отделившийся от Белого моря водоем с устойчивой стратификацией и всеми признаками меромиксии [10, 13, 33]. В озере сложилась устойчивая структура с пресным верхним слоем (миксолимнион), узким галоклином и практически совпадающим с ним хемоклином с резкими физико-химическими градиентами. Ниже расположен анаэробный монолимнион со стабильными значениями температуры и солености, а также постоянным присутствием сероводорода. Особенностью водоема является наличие слоя ярко-зеленой воды мощностью 15–20 см, расположенного непосредственно над хемоклином, большая плотность и яркий цвет которого обусловлены массовым развитием анаэробных фототрофных зеленоокрашенных се-

робактерий [35, 36]. Накоплению сероводорода в зоне мнимомимниона способствуют сложившиеся благоприятные условия – наличие сульфатов в морских водах, постоянная стратификация с анаэробными условиями, образование значительных количеств органического вещества (ОВ) за счет интенсивно развивающихся микробных сообществ. По результатам выполненных работ по изучению микробиологического сообщества оз. Трехцветного было установлено, что процесс сульфатредукции начинается в области перехода от кислородных вод к анаэробным сразу под слоем максимальной микробной плотности на хемоклине; здесь же отмечена и максимальная для водоема скорость сульфатредукции – $35 \mu\text{mol S л}^{-1} \text{сут}^{-1}$ [36]. В нижерасположенных водах интенсивность процесса снижается примерно в 2–3 раза. Однако этот относительно невысокий уровень устойчиво сохраняется в большем объеме водной толщи по сравнению с тонким слоем максимальной интенсивности процесса, поэтому основная масса сероводорода образуется в мнимомимнионе. Отсутствие перемешивания приводит к накоплению в этих водах сероводорода, особенно в придонных горизонтах озера, где его концентрации достигают огромных значений (~600 мг/л) [13].

В ДО появление сероводорода в результате процесса сульфатредукции сопровождается образованием разнообразных органических и неорганических соединений восстановленной серы, общее содержание которых обычно характеризуют параметром “сумма производных бактериального сероводорода ($\sum S_{H_2S}$)” [4, 16]. В состав этого показателя входят: сера кислоторастворимых моносульфидов железа (S^{-2}), пиритная ($S_{\text{пир}}$) и элементная сера (S^0), сера в составе органических соединений ($S_{\text{орг}}$). Кроме того, в осадках присутствует неизрасходованная в восстановительном процессе сульфатная сера ($S_{\text{сфа}}$). Все эти формы, как окисленной, так и восстановленной серы были определены в исследованном керне ДО. Также было оценено содержание ОВ и реакционно-способного железа ($Fe_{\text{реакц}}$), являющегося важным индикатором окислительно-восстановительных условий и способного связать образующийся сероводород в сульфиды, из которых наиболее устойчивая форма – пирит.

Для сравнения ДО озера Трехцветного (бывшего морского залива) с неизменными морскими осадками была отобрана колонка в Ермолинской губе, расположенной в Ругозерской губе Кандалакшского залива Белого моря. Нами была выбрана Ермолинская губа в качестве объекта сравнения – как наиболее близкорасположенный участок морской акватории с иловыми осадками, так как для данного района исследования характерно каменистое дно, что затрудняет отбор проб ДО.

Целью данного исследования является продолжение изучения особенностей сульфатредукции, но уже в донных осадках меромиктического озера Трехцветного и сравнение параметров этого процесса с морскими осадками, отобранными в Ермолинской губе, а именно геохимических параметров процесса – образования и накопления различных форм восстановленной серы во взаимосвязи с содержанием в осадках органического вещества и реакционноспособного железа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Озеро Трехцветное расположено в Ругозерской губе Кандалакшского залива Белого моря, в 12 км от Беломорской биологической станции МГУ им. М.В. Ломоносова (рис. 1). Площадь озера составляет 0.035 км^2 , средняя глубина – 2.5 м, максимальная глубина – 7.5 м [10]. Озеро образовалось на месте древнего морского залива, отгороженного от моря островом, который в процессе поднятия берега присоединился к материку. В настоящее время озеро полностью изолировано от моря – в летнее время уровень воды в нем на 1.20–1.26 м выше уровня моря [9]. Однако при сильных нагонных ветрах на максимуме сизигийного прилива уровень воды может подниматься настолько, что вода из моря затекает в водоем, вызывая перемешивание верхних слоев озерной воды. Хотя это случается крайне редко, с перерывом в несколько десятилетий. Один такой эпизод был зарегистрирован осенью 2011 г. и послужил отправной точкой нашим исследованиям [10].

Пробы ДО были отобраны в точке с координатами ($66^{\circ}35.54' \text{ N}$; $32^{\circ}58.73' \text{ E}$) в марте 2019 года в наиболее глубокой части котловины водоема согласно ранее проведенному батиметрическому исследованию. Для сравнения геохимических параметров процесса сульфатредукции была отобрана проба неизменных морских осадков в Ругозерской губе на акватории Ермолинской губы в марте 2022 года в точке с координатами ($66^{\circ}33.18' \text{ N}$; $33^{\circ}02.28' \text{ E}$), расположенной в максимально возможной близости от изучаемого озера и на расстоянии около 30 м от берега. Длина Ермолинской губы чуть более 2 км, ширина около 1.5 км, наибольшая глубина – 7 м (в полную воду), по всей толще вода в заливе соленая, наблюдаются постоянные приливно-отливные течения. В вершину губы впадает небольшой ручей, у входа в губу располагается мидиевая банка. Характерной особенностью губы является ее грунт – вязкий жидкий ил с запахом сероводорода [1]. Карта-схема района исследования и расположение станций отбора проб приведена на рис. 1.

Отбор производили ударной прямоточной грунтовой трубкой Aquatic Research Instruments (США) с внутренним диаметром 50 мм, длиной 60 см, дискретность отбора проб 5 см. Озерные

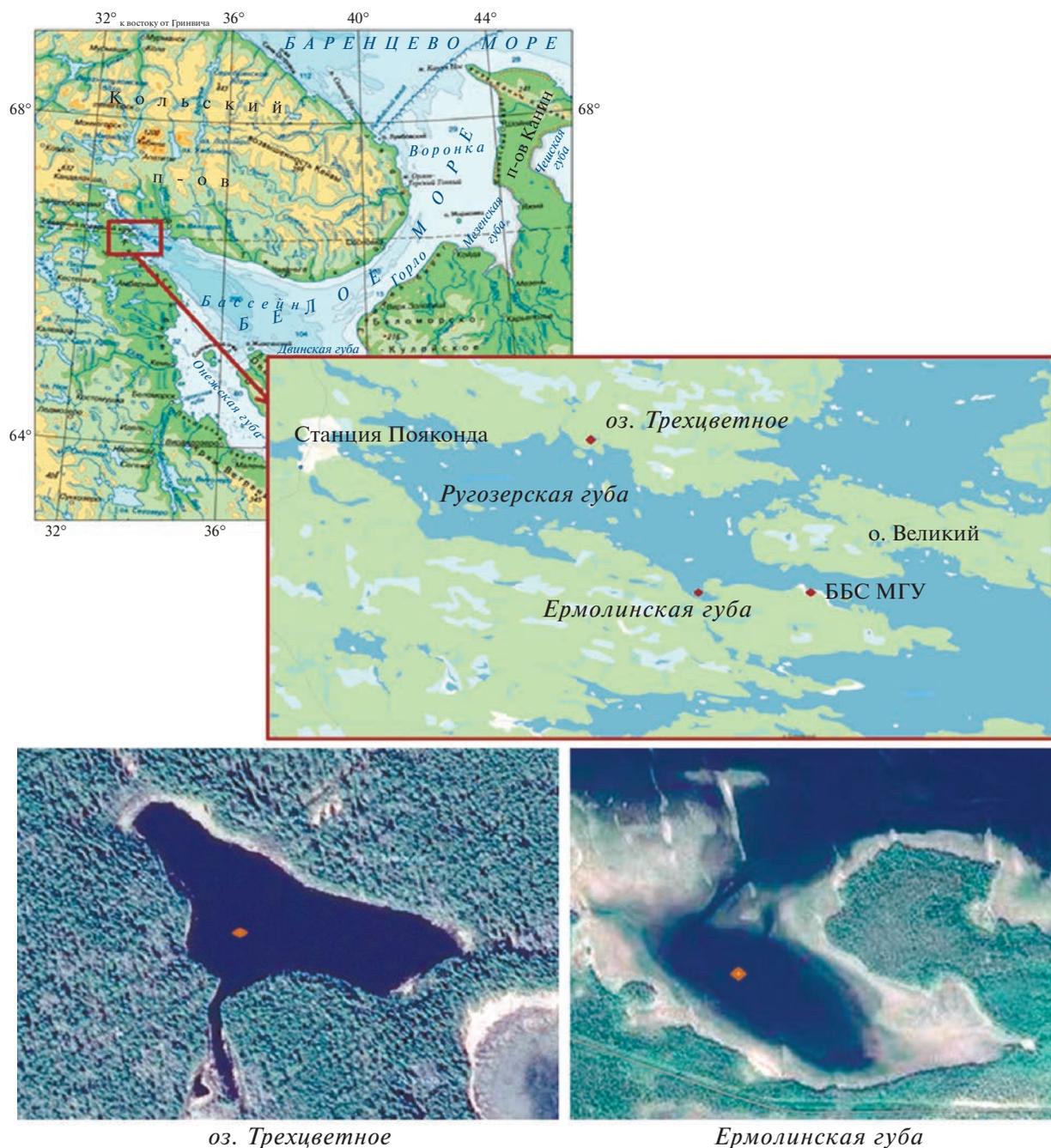


Рис. 1. Карта-схема района исследования и расположения станций отбора проб.

осадки представляли собой обводненные темно-коричневые илы, а морские ДО – серые глинистые илы. Длина отобранных кернов/колонок определялась глубиной залегания плотных песчаных отложений, в которые уткнулся пробоотборник. Пробы ДО сразу после отбора помещались в полиэтиленовые пакеты, из которых отжимался воздух для предотвращения окисления. Длина отобранных колонок составила 35 и 21 см в оз. Трехцветном и в Ермолинской губе соответственно.

Определение массовой доли общего и органического углерода и азота проводили с использованием анализатора элементного состава Euro Vector EA3000 (Италия). Диапазон измерения массовой доли каждого элемента составляет от 0.01 до 100%. Среднее квадратичное отклонение случайной составляющей погрешности измерений, массовая доля: С – 0.3; N – 0.1%.

Гранулометрический состав ДО озера определяли в соответствии с [14]. Расчет содержания

фракций проводили на абсолютно-сухую навеску образца. Относительная погрешность измерения для всех гранулометрических фракций составляет от 19 до 29%.

В отдельных гранулометрических фракциях были определены потери при прокаливании (ППП) по [31]. Метод измерения содержания прокаленного остатка основан на взвешивании остатка, получаемого при прокаливании пробы при температуре $550 \pm 20^\circ\text{C}$ в течение 2 часов и доведенного до постоянной массы. Предварительно пробу донных осадков высушивали при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Расчет ППП проводили на абсолютно-сухую навеску образца.

Для определения скорости осадконакопления в аликвотах полученных проб гамма-спектрометрическим методом была измерена активность ^{210}Pb и ^{137}Cs [27].

Анализ проб ДО на содержание окисленных и восстановленных форм серы проводили по методике систематического фазового анализа, разработанной в лаборатории геохимии Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН [5]. Определение реакционноспособных форм двух- и трехвалентного железа проводили после извлечения их из осадка 3.5 N серной кислотой по методике [23] с титриметрическим окончанием: Fe(III) — йодометрическим, Fe(II) — бихроматным. При применении этого метода в раствор переходит железо карбонатов, гидроксидов, гидротроилита и частично силикатов. Содержание сульфидного железа рассчитывали по данным для моносульфидной серы, исходя из формулы FeS; пиритное железо — по содержанию пиритной серы. Содержание реакционноспособного железа ($\text{Fe}_{\text{реакц}}$) получали в результате сложения выше перечисленных форм [23]:

$$\text{Fe}_{\text{реакц}} = \text{Fe(II)} + \text{Fe(III)} + \text{Fe}_{\text{сульфид}} + \text{Fe}_{\text{пирит}}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным гамма-спектрометрических измерений скорость осадконакопления в озере Трехцветном соответствует 1 мм/год, что позволяет приблизительно оценить время накопления отобранного слоя (35 см) отложений в 350 лет. Данный результат хорошо укладывается во временной интервал (300–400 лет назад) полной изоляции озера от моря в результате поднятия порога, преграждающего путь приливам, рассчитанный с учетом скорости регрессии моря в 3.25–4.00 мм в год [19].

Результаты химических анализов проб ДО оз. Трехцветного и Ермолинской губы представлены в сводной табл. 1. Отобранные ДО озера Трехцветного представляют собой обводненные темно-коричневые илы, влажность которых со-

ставила в среднем 85.2%; по мере перехода от верхних слоев к нижним содержание влаги снижалось с 95.6 до 74.4%. Количество влаги в морских серых глинистых илах, отобранных в Ермолинской губе, несколько ниже, чем в озере, — в среднем 69.8%; наиболее обводнен также верхний слой ДО (80.9%), при погружении в их толщу влажность снижается до 65.8%.

Гранулометрический состав ДО кернов обоих исследованных водоемов приведен на трехкомпонентной диаграмме (рис. 2). Озерные отложения самого верхнего слоя (0–5 см) представлены наиболее тонкодисперсной фракцией (содержание пелита 91%), далее до горизонта 30 см идут алевро-пелитовые илы с некоторым утяжелением состава с глубиной. Нижний горизонт (30–35 см) уже заметно отличается от вышележащих слоев и представлен песчано-пелитовым алевритом (содержание песка 15%), при этом его цвет изменяется с коричневого на серый. Скорее всего, этот слой осадка формировался в переходный период изоляции озера от моря. Как следует из данных [3], полученных при изучении отобранной в 2013 году более длинной колонки озерных отложений, ниже этого слоя расположен серый осадок с содержанием песка 70%, охарактеризованный как алевро-песок (содержание алеврита 24%) и имеющий, скорее всего, уже морское происхождение. Как видно из данных рис. 2, морские осадки Ермолинской губы в пределах всего отобранного керна представлены также преимущественно алевро-пелитовым илом (среднее содержание алеврита — 45%, пелита — 49%). Однако, в отличие от озерных ДО, верхние слои морских отложений лишь немного более обогащены тонкодисперсной фракцией (содержание пелита 54%) по сравнению с нижележащими слоями. Отложения, ниже горизонта 9 см, характеризуются уже как песчано-пелито-алевритовый ил (содержание песка — до 16%), что также отличает керн морских осадков от озерного, где аналогичные осадки появляются на глубине ниже 30 см.

Опираясь на данные по ППП в отдельных гранулометрических фракциях ДО, можно сделать вывод, что ОБ в осадках оз. Трехцветного сосредоточено преимущественно в наиболее тонкой пелитовой фракции, особенно в самом верхнем (0–5 см) слое отложений — 85% от ППП. В нижележащих алевро-пелитовых илах приуроченность ОБ к более тонким фракциям сохраняется — 53–67 и 31–45% от ППП каждого слоя ДО для пелитов и алевритов, соответственно.

Содержание ОБ, оцененное по количеству $\text{C}_{\text{орг}}$, в исследованном керне ДО оз. Трехцветного в подавляющем большинстве случаев не выходило за границы интервала 5.47–8.64%, составляя в среднем 7.04% (здесь и далее все концентрации даны в расчете на сухой осадок). Можно отме-

Таблица 1. Результаты химического анализа проб ДО оз. Трехцветного и Ермолинской губы

Показатель	Оз. Трехцветное	Ермолинская губа
Влажность, %	$\frac{85.2}{95.6-74.4}$	$\frac{69.8}{80.9-65.8}$
C _{орг} , %	$\frac{7.04}{5.47-8.64}$	$\frac{4.02}{2.78-5.06}$
C/N	$\frac{6.5}{5.6-7.8}$	$\frac{7.4}{6.8-7.9}$
Fe _{реакц} , %	$\frac{1.83}{0.97-3.35}$	$\frac{0.91}{0.68-1.45}$
Fe(III), %	$\frac{0.72}{0.08-2.51}$	$\frac{0.22}{0.09-0.88}$
Fe(II), %	$\frac{0.51}{0.39-0.80}$	$\frac{0.39}{0.33-0.42}$
Fe _{слф} , %	$\frac{0.04}{0.03-0.07}$	$\frac{0.04}{0.01-0.06}$
Fe _{пирит} , %	$\frac{0.60}{0.04-1.01}$	$\frac{0.32}{0.23-0.36}$
S _{сфа} , %	$\frac{1.083}{0.468-2.091}$	$\frac{0.282}{0.212-0.476}$
S ²⁻ , %	$\frac{0.026}{0.016-0.038}$	$\frac{0.015}{0.002-0.024}$
S ^o , %	$\frac{0.146}{0.024-0.399}$	$\frac{0.028}{0.003-0.046}$
S _{пир} , %	$\frac{0.692}{0.045-1.165}$	$\frac{0.373}{0.266-0.412}$
S _{орг} , %	$\frac{0.130}{0.043-0.180}$	$\frac{0.143}{0.053-0.228}$
$\sum S_{H_2S}$, %	$\frac{0.994}{0.225-1.467}$	$\frac{0.559}{0.499-0.649}$

Примечание. Приведены среднее значение и интервал значений.

тить, что эти значения близки к ранее полученным данным для рассматриваемого водоема, — 7.35% [15]. Органическая составляющая доминировала в общем содержании углерода в пределах всей исследованной колонки отложений, составляя в среднем 81.2% (от 73.1 до 91.5%). Величина отношения C/N, используемого в качестве одного из индикаторов происхождения ОВ в осадках, равная в среднем 6.5 (от 5.6 до 7.8), позволяет предполагать значительное содержание автохтонного ОВ в озерных отложениях. Скорее всего, это является следствием 1) высокой продуктивности органического материала в водоеме, с последующим оседанием и аккумуляцией на дне мортмассы фитопланктона и других микроорганизмов [33, 36]; 2) наличием восстановительных условий,

препятствующих быстрому и полному разложению органического материала, как в воде (начиная с глубины 1.8–2.0 м), так и в донных осадках. Кроме продуцируемого в водоеме, в донные осадки поступает еще и терригенное ОВ, представленное, прежде всего, соединениями гумусовой природы, поступающими с заболоченного водосбора и придающими желтоватый цвет водам миксолимниона. Влияние нескольких источников поступления ОВ (в частности, низкомолекулярных биогенных соединений, образующихся в водоеме, и аллохтонных компонентов, поступающих с суши) на состав ДО оз. Трехцветного было показано в работе [15] при изучении компонентного состава углеводов (алифатических и полициклических ароматических).

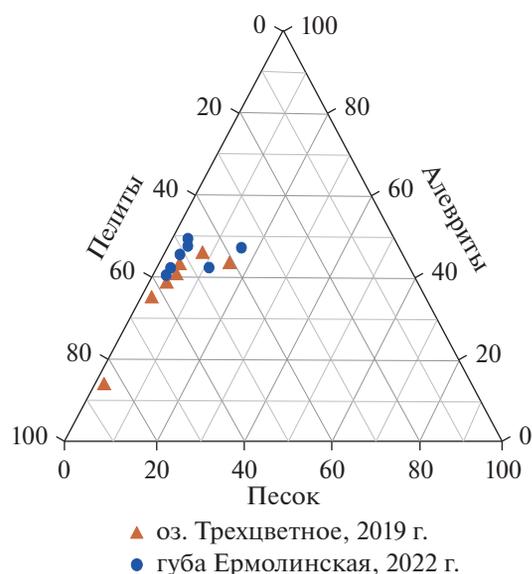


Рис. 2. Трёхкомпонентная диаграмма гранулометрического состава донных отложений, отобранных в оз. Трехцветном и Ермолинской губе.

Морские осадки, отобранные в мелководной части Ермолинской губы, как и озерные осадки, обогащены органическим веществом: среднее содержание $S_{\text{орг}}$ составляет 4.02% при интервале значений от 2.78 до 5.06%. Можно отметить, что эти значения закономерно выше содержания $S_{\text{орг}}$ (до 2.5%) в ДО глубоководной части Кандалакшского залива Белого моря [12, 22], где по данным разных авторов этой монографии основной вклад в состав ОВ вносит аллохтонная составляющая гумусовой природы. Для исследованного керна отложений Ермолинской губы величина отношения C/N составляет в среднем 7.4 (от 6.8 до 7.9), что несколько выше, чем в ДО оз. Трехцветного. Это свидетельствует о более значительном вкладе в состав ОВ терригенной составляющей.

Как известно [4], на содержание восстановленной серы в донных отложениях регулирующую роль оказывает содержание реакционноспособного железа — наиболее подвижная часть общего железа ДО. Состав $Fe_{\text{реакц}}$ представляет собой сумму несulfидных форм двух- (Fe^{+2}) и трехвалентного (Fe^{+3}) железа, которые могут быть представлены гидроокисями, силикатами, фосфатами и карбонатами, и sulfидных форм, включающими железопирита ($Fe_{\text{пирит}}$) и кислото-растворимыми sulfидов ($Fe_{\text{sulfид}}$), где железо двухвалентно. При высокой интенсивности бактериальной sulfатредукции накопление восстановленной серы в твердой фазе осадка прекращается или сильно замедляется с исчерпанием запаса $Fe_{\text{реакц}}$, способного связать образующийся сероводород.

Содержание реакционноспособного железа в ДО озера Трехцветное составляло в среднем 1.83% (от 0.97 до 3.35%). Максимальное количество $Fe_{\text{реакц}}$ (3.35%) приурочено к самому верхнему горизонту ДО (0–5 см), где оно на 75% представлено Fe^{+3} (рис. 3). Однако следует отметить, что и количество Fe^{+2} в этом слое почти в 2 раза выше по сравнению с нижележащими отложениями, где оно распределяется достаточно равномерно. Высокое содержание подвижных форм железа на поверхности ДО этого водоема, скорее всего, связано с процессами их трансформации в ходе седиментации. Так, при соприкосновении пресных вод миксолимниона, куда растворенное железо поступает с заболоченного водосбора, с солеными водами монимолимниона в зоне хемоклина начинается коагуляция коллоидной части растворенного ОВ и гидроксидов железа, и в составе образующейся взвеси малорастворимые соединения Fe^{+3} устремляются ко дну, где и аккумулируются в верхнем слое ДО. Установлена взаимосвязь между содержанием в осадках Fe^{+3} и пелитовой фракции, как с ее количеством в целом ($r = 0.95$, $n = 7$), так и с содержанием ее наиболее тонкой (<0.001 мм) составляющей ($r = 0.90$, $n = 7$).

По мере углубления в ДО количество Fe^{+3} уменьшается от 2.51% на поверхности до 0.08% в нижних слоях керна, при этом его доля в общем содержании $Fe_{\text{реакц}}$ снижается до 8.4%. Можно отметить, что уже в первых пяти сантиметрах осадка восстанавливается более 70% трехвалентного железа. Хотя содержание не связанного с серой Fe^{+2} ниже слоя 5–10 см изменялось незначительно (0.32–0.45%), его доля в составе $Fe_{\text{реакц}}$ по мере погружения в осадок увеличивалась до 42.5%. Аналогичная тенденция отмечена и в распределении по колонке sulfидных форм (главным образом железа пирита), вклад которых возрастал от 2.5% на поверхности до 50–65% от $Fe_{\text{реакц}}$ в глубине ДО (рис. 3б).

Общее содержание реакционноспособного железа в морских осадках, отобранных в Ермолинской губе, вдвое ниже, чем в оз. Трехцветном (рис. 3а) — в среднем 0.91% (от 0.68 до 1.45%), однако, соотношение отдельных форм в составе их суммы для этих водоемов похоже (рис. 3б и 3в). Также как и в озерных осадках, максимальное содержание реакционноспособного железа приурочено к поверхностному слою ДО и обусловлено, главным образом, присутствием соединений трехвалентного железа — 61% от $Fe_{\text{реакц}}$. Скорее всего, это обусловлено, как аккумуляцией Fe^{+3} , поступающего в составе лесных и болотных вод с водосбора, так и окислением мигрирующего к поверхности из толщи восстановленных осадков Fe^{+2} . По мере погружения в толщу отложений содержание Fe^{+3} снижается при одновременном увели-

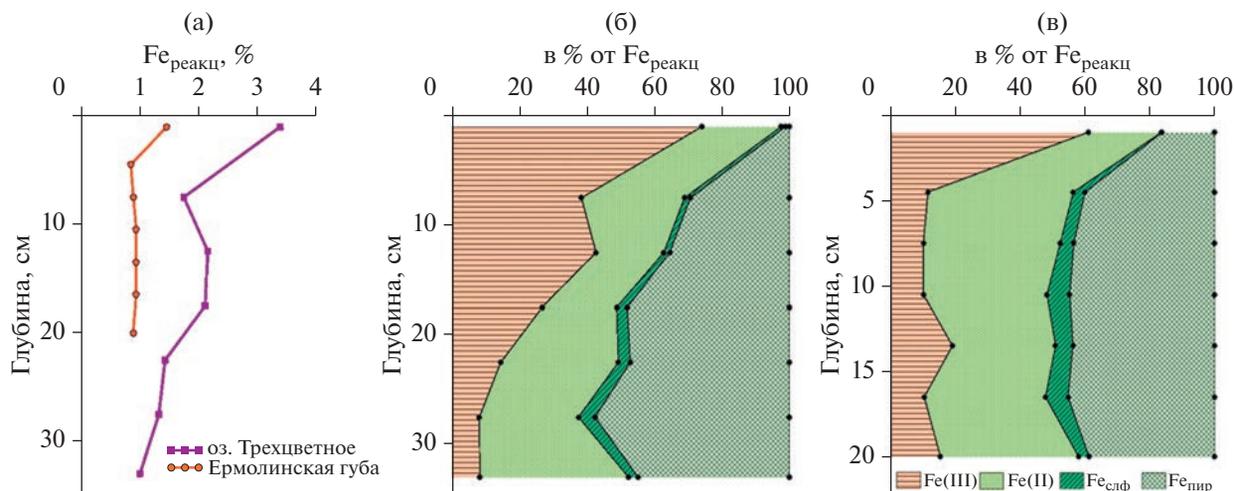


Рис. 3. Содержание реакционноспособного железа (а) и соотношение его форм в ДО озера Трехцветного (б) и Ермолинской губы (в).

чении количества Fe^{+2} . В двухвалентных формах реакционноспособного железа количество сульфидного железа было сопоставимо с содержанием двухвалентного железа, не связанного с серой, как в абсолютных концентрациях, так и по вкладу в $Fe_{реакц}$ (рис. 3в).

Геохимическим проявлением процесса сульфат-редукции в ДО является образование и накопление различных форм восстановленной серы – продуктов трансформации бактериального сероводорода. Кроме того, в ДО присутствует сульфатная сера, неизрасходованная в процессе сульфат-редукции и составляющая вместе с $\sum H_2S$ общую серу осадков ($S_{общ}$).

В ДО оз. Трехцветного содержание сульфатной серы, которая по методике представляет собой сумму сульфатов иловой воды и твердой фазы осадков в расчете на сухой осадок, изменялось от 2.090% (90% от $S_{общ}$) в поверхностном слое отложений до 0.468% (39% от $S_{общ}$) на нижней границе керна. Содержание сульфатной серы в морских отложениях Ермолинской губы значительно ниже – от 0.476% (49% от $S_{общ}$) в поверхностном слое отложений до 0.221% (28% от $S_{общ}$) на нижней границе керна. В расчете на влажность проб значения этого показателя для обоих водоемов различаются уже не столь значительно – от 0.095 до 0.145% в расчете на серу (в среднем 0.148%) для озера и от 0.094 до 0.120 (в среднем 0.116%) для моря. В целом количество сульфатной серы хорошо согласуется с содержанием влаги в осадках; для каждого из водоемов коэффициент корреляции между ними равен 0.97 (при $n = 7$), и для их обобщенной выборки ($r = 0.91$ при $n = 14$). Следует отметить, что значения $S_{фа}$ в расчете на влажность проб в обоих случаях выше, чем может быть

содержание сульфатов в неизменной морской воде (0.07% S в воде со средней соленостью вод Белого моря 27 епс) и, особенно, в придонных водах мнимомлимниона оз. Трехцветного (~0.01% S [2; наши данные]). Скорее всего, это связано с тем, что часть сульфатов находится не только в растворе иловых вод, но и в твердой фазе ДО.

В общем содержании серы в подавляющем большинстве случаев доминировала восстановленная, представляющая собой сумму различных по устойчивости соединений, в которые трансформируется сероводород, генерируемый сульфатредуцирующими бактериями. Промежуточными являются сульфидная (сера кислоторастворимых сульфидов железа) и элементарные формы, которые в качестве конечных продуктов превращения образуют пиритную и органически связанную формы [4, 16]. Можно отметить присутствие восстановленной серы в поверхностном слое осадков не только в оз. Трехцветном, но и верхних окисленных горизонтах морских ДО. Это можно объяснить существованием внутри и на поверхности частиц свежего органического детрита, попадающего на дно, микроочагов анаэробных условий, благоприятных для существования сульфатредуцирующих бактерий.

Содержание кислоторастворимой сульфидной серы (образующейся при взаимодействии бактериального сероводорода с реакционноспособным железом и представленной в ДО преимущественно коллоидным моносulfидом железа – гидротроилитом) в осадках оз. Трехцветного изменялось в интервале от 0.016 до 0.038%, составляя в среднем 0.026%. В морских осадках Ермолинской губы количество моносulfидной серы несколько меньше по сравнению с озерными – 0.015% (0.002–0.024%). Распределение ее по колонке ДО

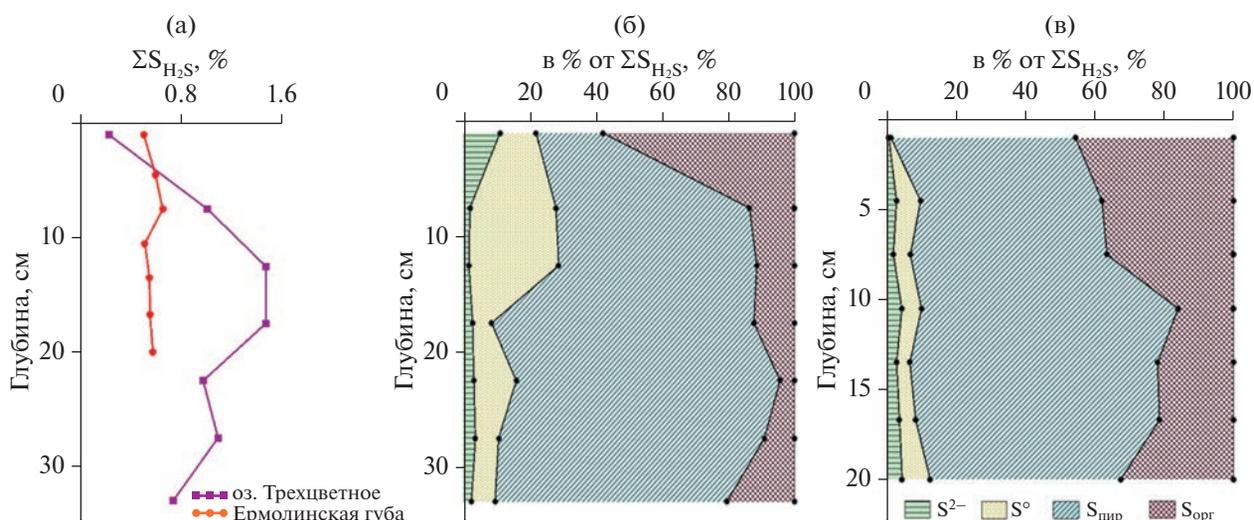


Рис. 4. Содержание суммы восстановленных форм серы ΣS_{H_2S} (а) и соотношение форм в ее составе в донных отложениях б) озера Трехцветного и в) Ермолинской губы.

в обоих случаях достаточно равномерное. Основное различие между водоемами заключается в содержании S^{-2} в поверхностном слое ДО: в озерных отложениях ее на порядок больше, чем в морских. Сопоставимо не только содержание кислоторастворимых сульфидов в абсолютных концентрациях, но и их вклад в суммарное содержание восстановленных форм серы в осадках обоих водоемов (рис. 4б и 4в) – он невелик и составляет в среднем 3.61 и 3.16% от ΣS_{H_2S} в озерных и морских осадках, соответственно.

Более заметный вклад в общее содержание форм восстановленной серы принадлежит элементной сере, которая может образовываться в ДО только в результате окисления сероводорода или сульфидов микробиологическим или химическим путем. В большинстве случаев элементная сера присутствует в ДО в рассеянном мелкодисперсном состоянии. Несмотря на обычно невысокие значения ее абсолютных концентраций, значение элементной серы в диагенетических процессах очень велико, поскольку она принимает участие в образовании пирита и органически связанной серы. Элементарная сера обнаруживается во всей исследованной толще осадков, начиная с поверхности. Однако, ее образование, скорее всего, различно. В отложениях Ермолинской губы она образуется в результате окисления сероводорода или сульфидов кислородом, проникающим в ДО из наддонной воды: $2H_2S + O_2 \rightarrow 2S^0 + 2H_2O$. В меромиктическом оз. Трехцветном, с мощным слоем вод зараженных сероводородом, ее образование происходит, скорее всего, при взаимодействии сероводорода с трехвалентным реакционноспособным железом: $2FeOOH + H_2S \rightarrow 2Fe^{2+} + S^0 + 4OH^-$.

Среднее содержание S^0 в керне оз. Трехцветного составило 0.146% (от 0.025 до 0.399%), при этом ее минимальная концентрация зафиксирована в самом верхнем слое отложений (0–5 см). Ниже, в слое 5–15 см, количество элементной серы увеличивается в 10–16 раз, а вклад в ΣS_{H_2S} достигает 26.5%, при том, что в целом по колонке этот показатель не выходит за границы интервала 5.8–12.8% от ΣS_{H_2S} . В ДО Ермолинской губы количество S^0 крайне невелико – в среднем 0.028% (от 0.003 до 0.047%). Ее минимальное количество отмечено в самом верхнем слое ДО; ниже, начиная с подповерхностного слоя, распределение элементной серы достаточно ровное, также как и ее доля в общем содержании восстановленной серы – от 3.8 до 10.1% от ΣS_{H_2S} (рис. 4в).

Лидирующее положение в накоплении восстановленной серы в ДО обоих водоемов принадлежит пиритной сере: это подтверждается высоким коэффициентом корреляции между этими показателями для каждого водоема в отдельности и для их общей выборки ($r = 0.96$ при $n = 14$). Пирит – химически стойкое соединение [5]; его образование в ДО начинается с поверхностных горизонтов, где он появляется при взаимодействии образующегося сероводорода с соединениями двухвалентного реакционноспособного железа, как в восстановительных условиях, так и в условиях аэробно-анаэробного диагенеза (микроаэрофильные условия на поверхности и в нишах лабильной органики). В отобранном на анализ керне ДО оз. Трехцветного среднее содержание $S_{пир}$ составило 0.692% (0.045–1.165%). Можно отметить, что также как и для сульфидной и элементной серы минимальное содержание $S_{пир}$ получено в са-

мом верхнем слое озерных отложений. По мере погружения в осадок содержание $S_{\text{пир}}$ сначала достаточно резко (на порядок) увеличивается, а затем относительно “стабилизируется”, причем как в абсолютных концентрациях (0.588–0.875%), так по вкладу в суммарное содержание форм – 60–80% от $\sum S_{\text{H}_2\text{S}}$ (рис. 4б). Высокое содержание пирита в озерных осадках позволяет предполагать высокую интенсивность проходящих в их толще процессов микробиологического восстановления сульфатов.

В морских осадках Ермолинской губы пиритная форма серы также является доминирующей в составе $\sum S_{\text{H}_2\text{S}}$. Однако, в отличие от осадков полностью отделившегося от моря водоема уровни ее содержания формируются уже в первых сантиметрах ДО (0.266%; 53% от $\sum S_{\text{H}_2\text{S}}$), а затем практически не выходят за границы интервала 0.352–0.412%. При этом ее вклад в общее содержание восстановленной серы изменяется в интервале от 59.4 до 75.4% в пределах исследованной длины керна.

Органическая сера наряду с пиритом является конечным продуктом трансформации бактериального сероводорода. Хотя природа органической серы до сих пор окончательно не выяснена, ее изотопный состав однозначно указывает на связь диагенетической органической серы с бактериальным сероводородом: также как бактериальный сероводород и его производные (пиритная, элементная и сульфидная формы серы) она значительно обогащена легким изотопом ^{32}S [4]. Некоторая часть $S_{\text{орг}}$, особенно в поверхностных ДО, несомненно, имеет биогенное происхождение; однако, основная ее масса входит в состав гуминового комплекса ОВ. Количество $S_{\text{орг}}$ в исследованных осадках оз. Трехцветного изменяется в интервале от 0.043 до 0.180% при среднем значении 0.130% (18.5% $\sum S_{\text{H}_2\text{S}}$). Для осадков Ермолинской губы получены соизмеримые значения содержания $S_{\text{орг}}$ – от 0.053 до 0.228% при среднем значении 0.143% (26.6% $\sum S_{\text{H}_2\text{S}}$). В обоих случаях на состав $\sum S_{\text{H}_2\text{S}}$ органическая сера оказывает существенное влияние только в поверхностных горизонтах ДО, где ее доля составляет 58.0% и 45.7% для оз. Трехцветного и Ермолинской губы, соответственно. Хотя по мере погружения в толщу отложений ее количество изменяется незначительно, доля $S_{\text{орг}}$ в составе $\sum S_{\text{H}_2\text{S}}$ пассивно падает по мере увеличения количества пиритной серы.

Содержание общей восстановленной серы (рис. 4а) в ДО оз. Трехцветного составляло в среднем 0.994% (0.225–1.467%), что почти в два раза выше, чем в морских отложениях Ермолинской

губы – в среднем 0.559% (0.499–0.649%). Полученные значения в обоих случаях значительно выше по сравнению с результатами содержания $\sum S_{\text{H}_2\text{S}}$ для глубоководных осадков Белого моря, где этот показатель оставался стабильно невысоким и составлял в среднем 0.178% (0.012–0.706%) [12].

Поскольку известно, что параметр $\sum S_{\text{H}_2\text{S}}$ дает представление о масштабах сульфатредуцирующего процесса и его интенсивности в осадках, можно заключить, что в ДО обоих исследованных водоемов данный процесс протекает более интенсивно, чем в осадках открытого моря. Скорее всего, это является следствием различной доступности ОВ для микробного сообщества в исследованных нами водоемах и в открытой части Белого моря. Так как Белое море отличается непропорционально большим речным стоком, а дренируемая реками территория сильно заболочена, то основу терригенной органики (до 80% и более) составляют трудноминерализуемые соединения гумусовой природы, которые и аккумулируются в глубоководных беломорских отложениях. Напротив, в исследованных мелководных отложениях Ермолинской губы и, особенно, в ДО изолированного меромиктического оз. Трехцветного в составе органического вещества присутствует значительная часть лабильного автохтонного ОВ, доступного для микроорганизмов. Это способствует интенсификации процесса редукции сульфатов и приводит к накоплению соединений восстановленной серы, главным образом, в виде пирита. Мощным источником лабильного ОВ в оз. Трехцветном является зона хемоклина, где идет образование высокоплотного микробного сообщества, состоящего в основном из зеленоокрашенных серобактерий (плотность клеток не менее 10^8 кл. мл^{-1} [35, 36]), что достаточно для поддержания интенсивности протекания процесса сульфатредукции в воде и донных осадках этого водоема. Не выявлено взаимосвязи между содержанием в ДО восстановленной серы и $S_{\text{орг}}$, наличие которой можно было бы ожидать при существующем в осадках уровне содержания органики. Скорее всего, это также является следствием смешанного состава ОВ, а именно, – незакономерным распределением по вертикали отложений, и его лабильной части, и терригенной составляющей.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования по изучению особенностей процесса сульфатредукции в ДО полностью отделившегося от Кандалакшского залива Белого моря меромиктического озера Трехцветного, а именно, геохимических параметров этого процесса – образования и накопления различных форм восстановленной серы во взаимосвязи с содержанием в осадках ОВ и реакционно-

способного железа, показали высокий уровень накопления соединений восстановленной серы (до 1.47% в расчете на сух. осадок), что свидетельствует о достаточно высокой интенсивности бактериальной редукции сульфатов не только в воде этого водоема, но и в ДО. При соизмеримом содержании органического вещества полученные значения более чем в два раза превышают содержание $\sum S_{H_2S}$ в морских отложениях, отобранных в Ермолинской губе Кандалакшского залива Белого моря на возможно близком расстоянии от оз. Трехцветного. Наиболее высокий уровень накопления соединений восстановленной серы в ДО оз. Трехцветного обеспечивается, скорее всего, поступлением более доступного ОВ по сравнению с морским ОВ (имеющим преимущественно автохтонное происхождение), предположительно, за счет интенсивно развивающихся микробиологических сообществ в зоне хемоклина и в толще озерной воды.

Основной формой восстановленной серы в озерных осадках является пиритная (60–80% от $\sum S_{H_2S}$), что сближает ДО этого озера с морскими. Органическая сера – вторая устойчивая форма накопления восстановленной серы, оказывает заметное влияние на уровень содержания $\sum S_{H_2S}$ только в поверхностных горизонтах озерных ДО при вкладе 58.0%. По мере погружения в толщу отложений ее количество изменяется незначительно, однако доля $S_{орг}$ в составе $\sum S_{H_2S}$ пассивно падает при увеличении содержания других форм. Доля промежуточных форм (серы кислоторастворимых моносльфидов железа и элементной) в их суммарном содержании невелика. Особенно это справедливо для кислоторастворимой сульфидной серы, чей вклад в $\sum S_{H_2S}$ для всего исследованного керна оз. Трехцветного не превышает 3.6%. Более заметна роль элементной серы (до 10% от $\sum S_{H_2S}$), образование которой в анаэробной среде, скорее всего, связано с взаимодействием сероводорода с трехвалентным железом, проникающим в осадки из придонных аэробных вод, а не с кислородом.

Осадки оз. Трехцветного имеют достаточный ресурс реакционноспособного железа для связывания в сульфиды бактериального сероводорода, что препятствует его выходу в иловую воду. Соотношение форм реакционноспособного железа в составе их суммы в толще ДО сдвинуто в сторону двухвалентного железа при доминировании окисленной формы только в самом верхнем слое исследованных отложений. Это сближает их с морскими осадками в Ермолинской губе, несмотря на более высокое содержание $Fe_{реакц}$ в ДО оз. Трехцветного.

Содержание сульфатной серы фактически определялось влажностью осадков: выявлена взаимосвязь между этими показателями с высоким коэффициентом корреляции, как для каждого водоема в отдельности, так и для их обобщенной выборки ($r = 0.91$ при $n = 14$). Содержание сульфатной серы в расчете на влажность проб в обоих случаях выше, чем может быть содержание сульфатов в неизменной морской воде и, особенно, в придонных водах мнимомимниона оз. Трехцветного. Скорее всего, это связано с тем, что часть сульфатов находится не только в растворе иловых вод, но и в твердой фазе отложений.

Благодарности. Авторы благодарят сотрудников Беломорской биологической станции МГУ им. Н.П. Перцова за помощь в экспедиционных работах; Краснову Е.Д. и Воронова Д.А. за устные консультации и неоценимую помощь в работе; Харитонову Д.А., Демиденко Н.А., Птушенко В.В. и Птушенко Тимофея за помощь в отборе проб ДО.

Источники финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ FUUW-2022-0026 “Исследование закономерностей биогеохимических процессов циклов серы и хлора в экосистемах Европейского Севера России” № гос. регистрации 122011300473-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Броцкая В.А., Жданова Н.Н., Семенова Н.Л. Донная фауна Великой Салмы и прилегающих районов Кандалакшского залива Белого моря // Тр. Кандалакш. гос. запов. 1963. № 4. С. 159–182.
2. Васильчук Ю.К., Фролова Н.Л., Краснова Е.Д. и др. Изотопно-геохимический состав воды в меромиктическом озере Трехцветном на беломорском побережье // Водные ресурсы. 2016. Т. 43. № 5. С. 555–566.
3. Вахрамеева Е.А. Гранулометрический состав донных отложений меромиктических озер // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции LXXII Герценовские чтения “География: развитие науки и образования”. С-Петербург, 2019. С. 278–281.
4. Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.
5. 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.
6. Дегерменджи А.Г., Rogozin Д.Ю. Общее описание меромиктических озер юга Сибири // Роль микроорганизмов в функционировании живых систем: фундаментальные проблемы и биоинженерные приложения / Под ред. Власова В.В. и др. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. С. 102–104.
7. Иванов М.В., Русанов И.И., Пименов Н.В. и др. Микробные процессы цикла углерода и серы в озере Могильном // Микробиология. 2001. Т. 70. № 5. С. 675–686.

8. *Колька В.В., Корсакова О.П., Шелехова Т.С. и др.* Перемещение береговой линии Белого моря и гляциоизостатическое поднятие суши в голоцене (район поселка Кузема, северная Карелия) // Докл. Акад. наук. 2012. Т. 442. № 2. С. 263–267.
9. *Краснова Е.Д., Воронов Д.А., Демиденко Н.А. и др.* К инвентаризации реликтовых водоемов, отделяющихся от Белого моря // Комплексные исследования Бабьего моря, полу-изолированной беломорской лагуны: геология, гидрология, биота – изменения на фоне трансгрессии берегов / Труды Беломорской биостанции МГУ. Т. 12. М.: Т-во научных изданий КМК, 2016. С. 211–241.
10. *Краснова Е.Д., Пантюлин А.Н., Белевич Т.А. и др.* Комплексные исследования отделяющихся водоемов на разных стадиях изоляции от Белого моря в марте 2012 г. // Океанология. 2013. Т. 53. № 5. С. 714–717.
11. *Краснова Е.Д.* Экология меромиктических озер России. 1. Прибрежные морские водоемы // Водные ресурсы. 2021. Т. 48. № 3. С. 322–333.
12. *Кокрятская Н.М., Волков И.И.* Восстановленная сера в донных осадках Белого моря // Система Белого моря. Том IV. Осадкообразование, геология и история. Под ред. Лисицына А.П. и др. М.: Научный мир, 2017. С. 699–710.
13. *Лосюк Г.Н., Кокрятская Н.М., Краснова Е.Д.* Сероводородное заражение прибрежных озер на разных стадиях изоляции от Белого моря // Океанология. 2021. Т. 61. № 3. С. 401–412.
14. МИ № 88-16365-010-2017 “Донные отложения водоемов. Определение гранулометрического состава ситовым и пипеточным методами” Введена 26.12.2017. Архангельск, 2017. 12 с.
15. *Немировская И.А.* Содержание и состав органических соединений в отделяющихся озерах в Антарктике и Арктике // Проблемы Арктики и Антарктики. 2017. №4 (114). С. 76–85.
16. *Остроумов Э.А.* О формах соединений серы в отложениях Черного моря // Тр. Ин-та океанологии АН СССР. 1953. Т. 7. С. 70–90.
17. *Пименов Н.В., Русанов И.И., Карначук О.В. и др.* Микробные процессы циклов углерода и серы в озере Ши́ра (Хакасия) // Микробиология. 2003. Т. 72. № 2. С. 259–267.
18. Реликтовое озеро Могильное (исследования 1997–2000 гг.). Мурманск: Изд-во ПИНРО, 2002. 163 с.
19. *Романенко Ф.А., Шилова О.С.* Последледниковое поднятие Карельского берега Белого моря по данным радиоуглеродного и диатомового анализом озерно-болотных отложений п-ова Киндо // Докл. Акад. наук. 2012. Т. 442. С. 544–548.
20. *Саввичев А.С., Лунина О.Н., Русанов И.И. и др.* Микробиологические и изотопно-геохимические исследования озера Кисло-Сладкое – меромиктического водоема на побережье Кандалакшского залива Белого моря // Микробиология. 2014. Т. 83. № 2. С. 191–203.
21. *Саввичев А.С., Русанов И.И., Рогозин Д.Ю. и др.* Микробиологические и изотопно-геохимические исследования меромиктических озер Хакасии в зимний сезон // Микробиология. 2005. Т. 74. № 4. С. 552–561.
22. *Лейн А.Ю., Лисицын А.П.* Процессы раннего диагенеза в арктических морях (на примере Белого моря) // Система Белого моря. Том IV. Осадкообразование, геология и история / под ред. акад. Лисицына А.П. и др. М.: Научный мир, 2017. С. 504571
23. *Соколов В.С.* Определение реакционноспособных форм железа и марганца в морских осадках // Химический анализ морских осадков. Под ред. Э.А. Остроумова. М.: Наука, 1980. С. 28–42.
24. *Субетто Д.А., Шевченко В.П., Лудикова А.В. и др.* Хронология изоляции озер Соловецкого архипелага и скорости современного озерного осадконакопления // Докл. Акад. наук. 2012. Т. 446. № 2. С. 183–190.
25. *Шапоренко С.И., Корнеева Г.А., Пантюлин А.Н. и др.* Особенности экосистем отшнуровывающихся водоемов Кандалакшского залива Белого моря // Водные ресурсы. 2005. Т. 32. № 5. С. 517–532.
26. *Шевченко В.П., Кокрятская Н.М., Стародымова Д.П. и др.* Загрязнение донных осадков озер водосборного бассейна Белого моря тяжелыми металлами, поступающими из атмосферы // Глобальные проблемы Арктики и Антарктики [электронный ресурс]: сборник научных материалов Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 90-летию со дня рождения академика Николая Павловича Лавёрова / Под ред. А.О. Глико и др. Архангельск, 2020. С. 605–609.
27. *Aliev R.A., Bobrov V.A., Kalmykov S.N. et al.* Natural and artificial radionuclides as a tool for sedimentation studies in the Arctic region // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2007. V. 274. № 2. P. 315–321.
28. *Anderson R.Y., Dean R.Y., Bradbury P. et al.* Meromictic lakes and varved lake sediments in North America // Geological Survey Bulletin 1607. 1985. 19 p.
29. *Bura-Nakic E., Viollier E., Jezequel D.* Reduced sulfur and iron species in anoxic water column of meromictic crater Lake Pavin (Massif Central, France) // Chem. Geol. 2009. V. 266. P. 311–317.
30. *Edwards R.J.* Sedimentary indicators of relative sea-level changes - low energy // The Encyclopedia of Quaternary Science. V. 4 / In: *Elias S.A.* (Ed.). Amsterdam: Elsevier, 2013. P. 396–408.
31. *Heiri O., Lotter A., Lemeke G.* Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results // J. Paleolimnol. 2001. V. 25. P. 101–110.
32. *Koukina S.E., Vetrov A.A.* Metal forms in sediments from Arctic coastal environments in Kandalaksha Bay, White Sea, under separation processes // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2013. V. 130. P. 21–29.
33. *Krasnova E., Matorin D., Belevich T. et al.* The characteristic pattern of multiple colored layers in coastal stratified lakes in the process of separation from the White Sea // Chinese J. Oceanol. Limnol. 2018. V. 6. P. 1–16.
34. *Long A.J., Woodroffe S.A., Roberts D.H. et al.* Isolation basins, sea-level changes and the Holocene history of the Greenland Ice Sheet // Quatern. Sci. Revs. 2011. V. 30. P. 3748–3768.

35. Lunina O.N., Savvichev A.S., Veslopolova E.F. et al. Seasonal variations in the structure of an anoxygenic phototrophic bacterial community from the meromictic lake Trekhtsvetnoe (Kandalaksha bay, White sea) // *Microbiology (Mikrobiologiya)*. 2019. T. 88. № 1. С. 100–114.
36. Savvichev A.S., Babenko V.V., Lunina O.N. et al. Sharp water column stratification with an extremely dense microbial population in a small meromictic lake, Trekhtsvetnoe. // *Environmental Microbiology*. 2018. V. 20. № 10. P. 3784–3797.
37. Woodroffe S.A., Long A.J., Lecavalier B.S. et al. Using relative sea-level data to constrain the deglacial and Holocene history of southern Greenland // *Quatern. Sci. Revs.* 2014. V. 92. P. 345–356.
38. Yao W., Millero F.J. The chemistry of the anoxic waters in the Framvaren Fjord, Norway // *Aquatic Geochemistry*. 1995. V. 1. № 1. P. 53–88.

Reduced Sulfur Compounds in Bottom Sediments of Lakes at Different Stages of Separation from Kandalakshskiy Bay of the White Sea (Meromictic Lake Trekhtsvetnoe)

G. N. Losyuk^{a, #}, N. M. Kokryatskaya^a, E. A. Vakhrameyeva^a, R. A. Aliev^b

^a*N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia*

^b*National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia*

[#]*e-mail: glosyuk@yandex.ru*

The paper presents the results of studying the bottom sediments of the lake Trekhtsvetnoe, which is situated at the meromictic stage of separation from the White Sea (Kandalaksha Bay). The geochemical parameters of the process of bacterial sulfate reduction are considered – the formation and accumulation of various forms of reduced sulfur in relation to the content of organic matter and reactive iron in sediments. A significant level of content of reduced sulfur compounds (up to 1.467%) and their distribution in the sediments of the lake. Tricolor, due to a fairly active process of sulfate reduction. The activity of the recovery processes is ensured by the entry of labile organic matter into the sediments, which is formed due to intensively developing microbial communities in the chemocline zone and in the lake water column.

Keywords: meromictic lake, bottom sediments, sulfate reduction, reduced sulfur compounds, organic matter, reactive iron