

О СОВМЕСТИМ ПРисУТСТВИИ кислорода и СЕРОВОДОРОДА В ВОДЕ оз. Доронинское

В кислородсодержащей воде оз. Доронинское определены восстановленные формы серы, гидросульфидная S^{2-} (HS^-), тиосульфатная $S^{0:4+}$ ($S_2O_3^{2-}$) и элементная S^0 , содержание которых, как и растворенного кислорода O_2 , подвержено глубинным и сезонным изменениям. Бактериальная деструкция органического вещества, синтезируемого цианобактериальными матами, является основным процессом, контролирующим сероводород в кислородной зоне озера.

Введение

Установлено, что в глубоководных частях морей граница между кислородной и сероводородной зонами не является резкой и имеет промежуточный с-слой, в котором существуют растворенный кислород и сероводород. Присутствие производных сероводорода и кислорода вместе — термодинамический нонсенс. Объяснение этому находят в неравновесности природной биогеохимической системы серы, когда одновременно протекают разнонаправленные процессы — ее окисления и восстановления [1]. Аналогичное явление, подтверждающее совместное существование восстановленных форм серы и растворенного кислорода, отмечено нами в процессе десятилетнего наблюдения за гидрохимическим режимом оз. Доронинское.

Материалы и методы исследования

Оз. Доронинское — внутриконтинентальный меромиктический водоем. Озерная вода имеет ярко выраженную послонную стратификацию по минерализации, которая колеблется от 15,8 г/л в поверхностном и до 36,5 г/л в придонном слоях. Площадь озера около 4,5 км², максимальная глубина его на период наших исследований 6,5 м. Берега и дно озера сложены илистыми отложениями. Озеро относит-

ся к группе соляных, по химическому составу оно хлоридно-карбонатное натриевое [2].

В ранних наблюдениях [3] в поверхностном слое фиксировались в центральной части озера сероводород (до 4,2 мг/л), а в прибрежной зоне кислород (до 0,6 мг/л), но о совместном их существовании не упоминалось. Все это предопределило наши исследования, которые были дополнены определениями производных сероводорода, таких как тиосульфатная и элементная сера. Учитывая спорность вопроса, к определениям кислорода и сероводорода мы подошли, анализируя все нюансы возможных ошибок. Определение растворенного кислорода проводилось методом Росса-Винклера, с первоначальным продуванием склянок углекислым газом. Восстановленные формы серы (тиосульфатная и элементная) фиксировались методом, предусматривающим последовательный перевод всех перечисленных соединений серы в сероводород с последующим фотометрическим (микроколичества) или йодометрическим (макроколичества) окончанием [4]. Преимущество этого метода в том, что в процессе анализа раствор концентрируется и тем самым повышается предел обнаружения до 1-2 мкг/л по S.

С.В. Борзенко*,
научный сотрудник,
ФГБУН Институт природных ресурсов,
экологии и криологии
Сибирского отделения
Российской академии наук

Результаты и их обсуждение

Исследования кислородного режима воды оз. Доронинское по двум станциям (центральная и прибрежная) показали неоднородность его распределения не только от сезона к сезону, но и по глубине водоема. На центральной станции присутствие растворенного кислорода O_2 ограничивается верхней гидрохимической зоной; здесь в зимний период кислород зафиксирован до 4-х метровой глубины, летом зона его активности распространяется до 5 м, в сероводородной зоне он не наблюдается вовсе, чего нельзя сказать о производных сероводорода, все формы которого, за редким исключением, присутствуют повсеместно во все сезоны года и по всей вертикали. На этой станции наблюдается четко выраженная взаимобратная стратификация кислорода и сероводорода как в сезонных

*Адрес для корреспонденции: svb_64@mail.ru

Таблица 1

Среднее содержание форм серы и кислорода (мг/л) в оз. Доронинское

Месяц	O ₂		(HS ⁻)S ²⁻		S ^{0;4+}		S ⁰	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Июль	0,81	0,69	27,2	4,49	7,05	н.о.	н.о.	
Август	1,71	0,46	24,9	3,42	4,61	0,056	0,101	
Сентябрь	1,82	0,05	16,5	0,91	6,69	0,036	0,160	
Октябрь	2,44	0,04	12,7	1,62	5,45	0,104	0,107	
Декабрь	2,45	0,02	18,6	4,28	8,7	0,019	0,066	
Февраль	2,61	0,016	2,71	2,36	7,36	0,002	0,005	
Март	0,06	0,66	5,91	4,81	5,93	0,068	0,072	
Апрель	0,23	0,019	3,17	5,43	11,40	н.о.	н.о.	

Примечание: 1 – кислородный, 2 – сероводородный слой, н.о. – не определялось.

циклах (табл. 1), так и по вертикали водной толщи (рис. 1).

По средним оценкам содержание HS⁻ в поверхностном слое составляет 0,25 мг/л, в сероводородной зоне возрастает до 14 мг/л, с максимумом в летний период и минимумом в феврале. На прибрежной станции кислород отмечен от поверхности до дна водоема, с максимальным пиком его содержания (6,8 мг/л) осенью. В период роста льда содержание O₂ уменьшается в связи с расходом на окисление растворенного в воде органического и неорганического веществ; с началом подледной вегетации наблюдается рост до зимнего максимума в феврале, а к периоду разрушения льда в апреле происходит полное исчезновение в результате его активного потребления.

Помимо гидросульфидной вода содержит тиосульфатную S^{0;4+} (S₂O₃²⁻) и элементную S⁰ формы серы, являющиеся промежуточными соединениями в окислительно-восстановительном цикле серы между SO₄²⁻ и H₂S. Содержание этих форм серы, как и HS⁻, подвержено изменению по глубине и в сезонных циклах. Динамика содержания S^{0;4+} определялась преимущественно процессом восстановления, т.к. проявлялось чаще всего согласованное изменение концентраций S²⁻ и S^{0;4+}, но природа этого соединения двойка – восстановительная и окислительная. В период ледостава, когда при отрицательных температурах, охватывающих в некоторые годы всю водную толщу, интенсивность микробиологических процессов снижается, происходящий рост содержания S^{0;4+} при уменьшении концентраций HS⁻ и S⁰ указывает на возрастающую роль в его образовании химического окисления [5].

Элементарная сера образуется в результате окисления бактериального сероводорода химическим путем или за счет активности тионовых бактерий [6], поскольку в реакциях окисления сера является промежуточным продуктом, поэтому она не накапливается в озерной воде в значительных количествах. Она присутствует как минимум в двух формах – полисульфидной, что косвенно подтверждается наличием тесной корреляционной связи ее с HS⁻ (r = 0,66) в летний период, и элементной, что находит отражение в наблюдаемом росте концентраций S⁰ со значительным преобладанием над HS⁻ в октябре.

Отмеченная динамика в распределении восстановленных форм серы является отражением параллельно протекающих в озере процессов бактериального восстановления сульфатов и процессов окисления образовавшегося сероводорода. В такой системе возможно повсеместное присутствие всех рассмотренных нами производных серы. Однако скорость бактериального продуцирования сероводорода такова, что он не успевает окисляться и присутствует во всей водной толще озера.

Природа сероводорода в поверхностном слое не однозначна, его появление обязано двум факторам: турбулентной диффузии и восстановлению сульфатов, протекающему на месте. Можно предположить только донное происхождение H₂S, который прорывается сквозь бактериальный фильтр, окисляющий сероводород, но для этого должна сохраняться последовательность схемы окисления: HS⁻ → S⁰ → S₂O₃²⁻ →

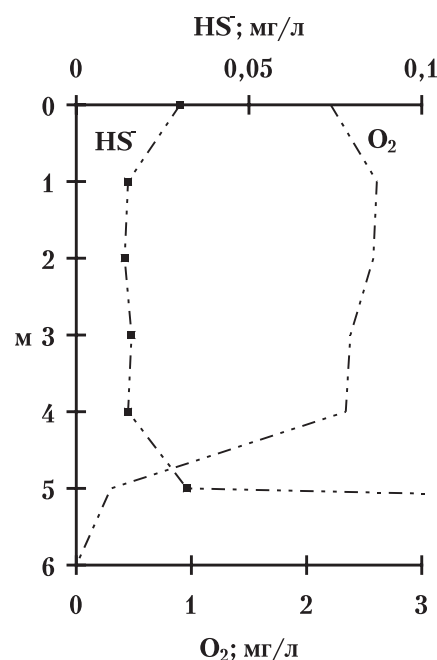


Рис. 1. Распределение содержания сероводорода и кислорода по глубине оз. Доронинское (февраль 2006 г.).

$\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$, т.е. с ростом концентраций одного иона уменьшение концентрации предыдущего, но распределение как восстановленных форм, так и окисленных имеет хаотичный характер по всему водному столбу. Невозможно объяснить появление HS^- в этой зоне только процессами турбулентной диффузии, поскольку тогда и в распределении O_2 должен соблюдаться последовательный рост к зеркалу воды, мы же наблюдаем смещение максимума на 1–2 м вглубь. Нельзя совсем отрицать и донное происхождение H_2S и, скорее всего, оно дополняет нижние слои сероводородом, но этот процесс не основной, поскольку максимум HS^- приходится не на конечную точку (дно), а на 0,5–1,0 м над дном. Возможно, в поверхностном слое очагами бактериальной сульфатредукции являются цианобактериальные маты, которые покрывают дно эуфотической зоны до глубины 3–3,5 м и в больших количествах сносятся к центру, свободно перемещаясь по водной глади. Измеренная интенсивность сульфатредукции в прибрежных цианобактериальных матах составляет от 1 до 38 мгS/л сут [7]. По нашим данным, концентрация HS^- в 1 см³ мата, отобранного в кислородной зоне, достигает 1,7 мг. Все это указывает на способность бактериальной популяции мата восстанавливать серу в процессе деструкции органического вещества, при этом присутствие кислорода не является препятствием такому бактериальному восстановлению.

Заключение

Из всего сказанного выше можно сделать вывод, что существование с-слоя имеет место не только в глубоководных морях, но и возможно в меромиктических озерах. Принцип распределения восстановленных форм серы и O_2 практически не отличается от описанного в литературе. За исключением того, что верхняя граница сероводорода достигает зеркала озера, а нижняя граница кислорода распространяется

до зоны относительно высоких концентраций восстановленной серы. Появление производных серы в кислородном слое вызвано бактериальным восстановлением сульфатов, которое протекает на месте уже в поверхностных слоях озерной воды и усиливается в сероводородной зоне согласно природным процессам восстановительной деятельности бактерий.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН №56 «Прогнозное моделирование и междисциплинарные комплексные исследования многолетней динамики состояния экосистем меромиктических озер Сибири».

Литература

1. Волков И.И. О слое сосуществования кислорода и сероводорода в глубоководной части Черного моря / И.И. Волков, М.Е. Виноградов, Ю.Ф. Лукашов // ДАН СССР. 1990. Т. 314. №2. С. 475–479.
2. Замана Л.В. Гидрохимический режим соленых озер Юго-Восточного Забайкалья / Л.В. Замана, С.В. Борзенко // География и природные ресурсы. — 2010. — №4. — С. 100–107.
3. Иванов А.В. Гидрохимия озер Центрального Забайкалья / А.В. Иванов, Л.Н. Трофимова. Владивосток: Дальневосточное кн. изд-во. 1982. 140 с.
4. Волков И.И. Метод определения соединений серы в морской воде / И.И. Волков, Н.Н. Жабина // Океанология. 1990. Т. 90. №5. С. 778–782.
5. Борзенко С.В. Восстановленные формы серы в воде содового озера Доронинское (Восточное Забайкалье) / С.В. Борзенко, Л.В. Замана // Геохимия. — 2011. — №3. — С. 268–278.
6. Кузнецов С.И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л.: Наука, 1970. 440 с.
7. Горленко В.М. Микробные сообщества стратифицированного содового озера Доронинское (Забайкалье) / В.М. Горленко, С.П. Бурюкаев, Е.Б. Матюгина, С.В. Борзенко и др. // Микробиология. 2010. Т. 79. №3. С. 410–421.

S.V. Borzenko

COMPRESENCE OF OXYGEN AND HYDROGEN SULFIDE IN WATER OF THE DORONINSKOE LAKE

Reduced forms of sulphur such as hydrosulfide S^{2-} (HS^-), thiosulphate $\text{S}^{0/4+}$ ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) and elemental S^0 were detected in oxygen-containing water of the Doroninskoe Lake. Seasonal and deep variations influence on their and dissolved oxygen content. Bacterial destruction of organic matter produced by cyanobacteria community is hydrogen sulfide source in oxygen-containing area.

Key words: meromictic lakes, soda water, S-layer, hydrogen sulfide, sulphate-reduction