

УДК 551.465

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ РТУТИ В ВОДНОЙ ТОЛЩЕ СТРАТИФИЦИРОВАННЫХ БАССЕЙНОВ

© 2018 г. С. В. Пахомова<sup>1,2,3</sup>, Х. Ф. В. Браатен<sup>4</sup>, Е. В. Якушев<sup>1,4</sup>, Е. А. Проценко<sup>1,4</sup><sup>1</sup>Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Норвежский институт воздушных исследований, Шеллер, Норвегия<sup>3</sup>Норвежский университет науки и технологии, Трондхейм, Норвегия<sup>4</sup>Норвежский институт водных исследований, Осло, Норвегия

e-mail: s-pakhomova@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.10.2016 г.

В статье представлены результаты исследования вертикальной биогеохимической структуры трех стратифицированных бассейнов. Особое внимание уделялось распределению форм ртути – метилртути (MeHg) и общего содержания ртути (THg), в различных водоемах: в морской среде (СВ часть Черного моря), в эстуарии (фьорд Хуннбунн, Норвегия) и в пресноводном озере (оз. Нурьбишайнет, Норвегия). Содержание общей ртути было примерно одинаково в море и озере, 0,2–1,8, 0,8–1,2 нг/л соответственно, но значительно выше во фьорде, 0,6–9,4 нг/л. Рост концентрации MeHg и соотношения MeHg/THg наблюдался в субоксильной зоне или в начале восстановительной зоны во всех трех бассейнах, что указывает на протекание процесса метилирования непосредственно в водной среде. В водах озера и фьорда максимальные концентрации MeHg и соотношение MeHg/THg были найдены на горизонтах, наиболее близких к осадку, что вероятно связано с образованием MeHg в верхних слоях осадка и последующей его диффузией из иловых вод в придонную воду.

DOI: 10.7868/S0030157418010045

### ВВЕДЕНИЕ

Биогеохимический цикл ртути является важной темой исследования мирового океана, включая морские воды, эстуарии, реки и пресноводные озера [35]. В районах, не подверженных антропогенным стокам, концентрация ртути в водной толще находится на достаточно низком уровне (от пг до нг/л, [6, 17, 28]). В процессе метилирования неорганической ртути образуется токсичная и биопотребляемая форма ртути – метилртуть (MeHg, [27]). Ее содержание может достигать высоких значений в высших уровнях как морской, так и пресноводной пищевых цепей с возможным опасным эффектом для животных и людей [27].

В океанах повышенное содержание общей ртути (THg) обычно находят в поверхностных водах, что указывает на основной источник поступления ртути – обмен с атмосферой [35, 37]. Концентрация MeHg в поверхностных водах, напротив, очень мала, что связано с процессом фото-деметилиации [25, 26]. Похожие распределения форм ртути наблюдаются также в нетронутых пресноводных озерах [43] и открытых морях, хотя в эстуариях может наблюдаться другая картина [32].

Существует несколько механизмов, с помощью которых протекает метилирование ртути [22].

Было показано, что в морской воде [24], эстуариях [28] и в пресноводных системах [15] производство MeHg строго связано с активностью сульфатредуцирующих бактерий (SRB). Небиологические процессы также могут приводить к появлению [36] и разложению метилртути [25]. Однако основными производителями метилртути являются микроорганизмы [5]. Исследования также показали, что местами наиболее активного метилирования являются граница окислительно-восстановительных условий и восстановительные зоны, как в морской среде [24] и эстуариях [13, 28], так и в пресноводных системах [15, 43]. Процесс метилирования ртути может контролироваться несколькими факторами, в том числе наличием анаэробных микроорганизмов, продуцирующих MeHg и присутствием Hg в формах, доступных для метилирования [22]. Важным показателем интенсивности процесса метилирования является процентное соотношение MeHg/THg [5], указывающее на способность системы производить и разрушать (поглощать) метилртуть [29].

Целью данной работы было исследование строения вертикальных биогеохимических структур трех разных кислороддефицитных бассейнов. Для сравнения были выбраны морская и пресноводная среда – открытая часть моря, фьорд и озеро. Особое

## Физические характеристики районов отбора проб

Спецификация	о.Нурьбишайнет (ОН)	фьорд Хуннбунн (ФХ)	Черное море (ЧМ)
Координаты	60°09'23.2" с.ш. 011°09'54.0" в.д.	59°12'26.6" с.ш. 011°04'19.2" в.д.	44°27'35.6" с.ш. 37°56'09.2" в.д.
Дата	16.08.2012	10.08.2012	26.06.2012
Высота над уровнем моря, м	185	0	0
Площадь поверхности воды, км <sup>2</sup>	0.268	0.985	436400
Площадь водосбора, км <sup>2</sup>	0.840	11	> 2 000 000
Максимальная глубина, м	23	11	2212
Средняя глубина, м	Нет данных	5.2	1253
Объем воды, км <sup>3</sup>	Нет данных	0.00515	547000
Длина береговой линии, км <sup>2</sup>	2.4	6.5	4740

внимание уделялось исследованию распределения кислорода (O<sub>2</sub>), сероводорода (H<sub>2</sub>S), окисленных и восстановленных форм марганца (Mn) и железа (Fe), форм ртути (THg и MeHg) и процентного соотношения MeHg/THg (%MeHg).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования распределения вертикальных гидрохимических структур проводились в шельфовой зоне северо-восточной части Черного моря (в дальнешем, ЧМ) и в юго-западной части Норвегии – во фьорде Хуннбунн (ФХ) и в пресноводном озере Нурьбишайнет (ОН). Все три бассейна содержат большую площадь с постоянными бескислородными условиями. Предыдущие исследования как озера [10], так и фьорда [32, 38] показали отсутствие кислорода в придонных водах, до которых не доходит зимнее перемешивание. Озеро Нурьбишайнет относится к миромиктическим озерам [21]. Фьорд Хуннбунн связан с Осло фьордом узким каналом, через который затруднен водообмен, что приводит к постоянной аноксии водоема [38]. Черное море имеет постоянную стратификацию и 87% общей водной массы содержат сероводород [46]. Три системы сильно отличаются по своим физическим свойствам и характеристикам водостока, что представлено в таблице. Детальное описание физических характеристик и общие данные по гидрохимии трех водоемов можно найти в: ОН – [21], ФХ – [38, 39] и ЧМ – [46].

Пробоотбор в Черном море проводился в ходе рейса НИС “Ашамба” в июне 2012 г., было отобрано 20 проб с глубин 0.7–169.4 м. В озере и фьорде было отобрано 12 (1.5–22 м) и 14 проб (1.5–10.5 м) в августе 2012 г. Пробы воды во всех бассейнах были отобраны с помощью помповой системы. Мы использовали 12 В перистальтический насос с 11 мм шлангом, присоединенным на STD-зонд

(с датчиками температуры, глубины и проводимости). Время промывки шланга составляло примерно 1 минуту для озера и фьорда и 7 минут для ЧМ. Помповая система пробоотбора позволяет отбирать образцы воды без загрязнения их кислородом воздуха, что особенно важно для исследования бескислородных вод. В данных исследованиях для измерения содержания кислорода был использован датчик AANDERAA Optode 3835, расположенный непосредственно в шланге. Для получения тонкой структуры распределения элементов на границе окислительно-восстановительных условий пробоотбор в бескислородном слое проводился с интервалом 0.15–1 м.

В полученных образцах было исследовано содержание следующих параметров: растворенный кислород, сероводород, щелочность, pH, растворенный органический углерод, фосфаты, общий фосфор, силикаты, нитраты, нитриты, аммоний, общий азот, растворенные и взвешенные формы железа и марганца, а также формы ртути – общая ртуть и метилртуть. Пробы на взвешенные формы железа и марганца отбирались в полиэтиленовые бутылки, объемом 1–2 л. Пробы на растворенные формы железа и марганца фильтровались (0.45 мкм) непосредственно во время пробоотбора в пробирки, в которых в дальнейшем проводилось определение. Образцы воды для определения форм ртути отбирались в бутылки из фторированного полиэтилена. Для избежания ошибок, связанных с техникой хранения образцов, пробы на общую ртуть и метилртуть отбирались в разные банки [7]. Пробоотбор образцов для определения остальных параметров производился согласно стандартным процедурам [18]. Анализ проб проводился через 2–3 часа после пробоотбора за исключением анализов на формы ртути. Данные образцы после пробоотбора хранились в темноте и холоде.

Анализ проб на содержание основных параметров проводился согласно стандартным гидрохимическим методам [18, 44]. Фильтрацию проб на содержание общего взвешенного вещества проводили не позднее суток со времени пробоотбора с помощью фильтровальной установки Millipore. Взвешенное вещество собирали на предварительно взвешенные фильтры с диаметром пор 0.45 мкм.

Общий растворенный марганец (Mn(II)) и растворенное двухвалентное железо (Fe(II)) определяли фотометрически с помощью формальдоксима и феррозина, соответственно. Общее растворенное железо ( $Fe_{tot}$ ) определяли с помощью феррозина после восстановления трехвалентного железа аскорбиновой кислотой [1]. Содержание взвешенного марганца рассчитывали по разнице содержания марганца в нефилтрованных и фильтрованных образцах.

Метод используемого в работе определения MeHg основан на USEPA Method 1630 [41] для определения MeHg в воде с помощью атомно-флуоресцентной спектроскопии с методом “холодного пара” (CVAFS). Анализ общего содержания ртути проводился с использованием USEPA Method 1631 для определения ртути в воде посредством окисления и CVAFS [42]. Предел обнаружения метода составляет 0.02 нг/л and 0.1 нг/л (3 стандартных отклонения фона) для MeHg и THg, соответственно. Определение обеих форм ртути проводилось на автоанализаторе (Brooks Rand Labs MERX автоанализатор с детектором Model III AFS Detector). Анализ форм ртути проводился в нефилтрованных образцах.

Химические анализы проб морской воды из озера и фьорда проводились в лаборатории Норвежского Института Водных Исследований в г. Осло (NIVA), образцы из Черного моря обрабатывались в лаборатории Южного Отделения Института Океанологии, г. Геленджик. Все определения ртути были сделаны в NIVA.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

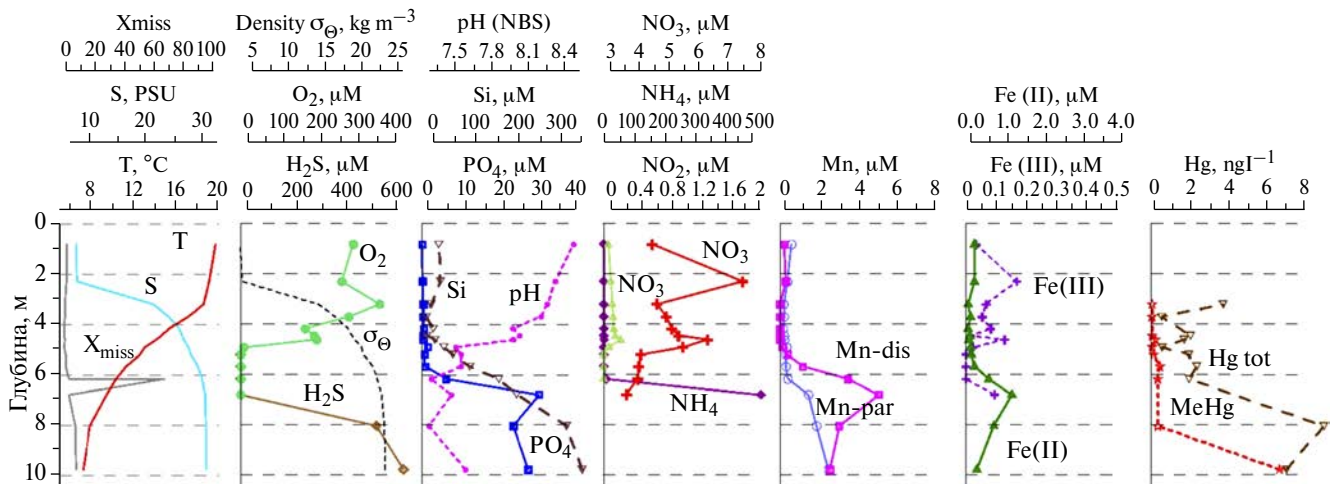
**Гидрофизические условия.** Профили температуры и солёности в ЧМ и ФХ свидетельствуют о наличии стратификации в этих водоемах (рис. 1–2). В обеих системах поверхностные воды имеют достаточно высокую температуру, 20 и 26 °С, которая понижается с глубиной до 7.2 и 8.6 °С для фьорда и моря соответственно. Распределение солёности в ЧМ показывает большую разницу между поверхностными (17.5–17.9) и глубинными водами (18.2–21.0). Гидрофизическая структура северо-западной части ЧМ является достаточно стабильной, т.к. эта область не подвержена влиянию вод, поступающих в море с Босфорским течением и р. Дунай [44].

В ФХ наблюдаются сильные различия в солёности между поверхностными (8.5) и придонными водами (32). Причиной такого сильного градиента солёности является поступление пресноводных вод в относительно небольшой объём системы фьорда (таблица). Степень распреснения поверхностного слоя ФХ зависит от интенсивности речного стока, которая имеет как сезонную, так и межгодовую изменчивость [38]. Мы полагаем, что на момент пробоотбора ФХ был подвержен речному стоку р. Гломма. Наблюдаемые характеристики температуры и солёности являются типичными для данных водоемов [24, 32, 38, 44, 46].

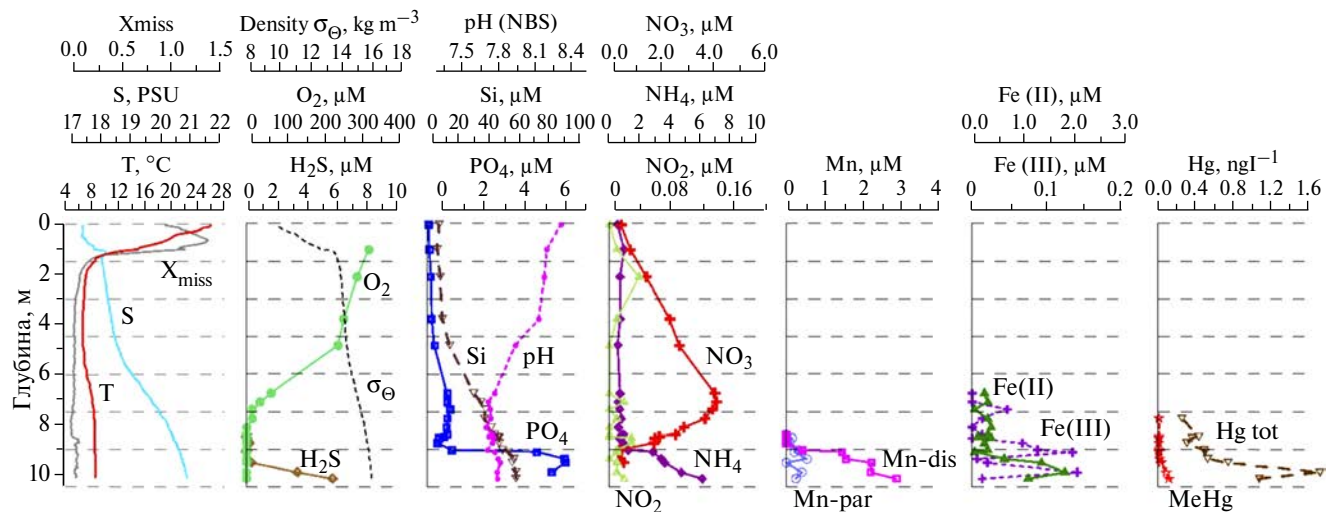
При пробоотборе в ОН был сломан датчик температуры и, так как это пресноводное озеро, то данные солёности и плотности также отсутствуют, и мы не можем судить об условиях стратификации в озере. О наличии стратификации в ОН можно косвенно судить по гидрохимическим данным, в частности, по распределению растворенного кислорода и сероводорода (рис. 3). Также ранее было показано, что данное озеро является меромиктическим с четкой стратификацией [10, 21].

**Окислительно-восстановительные условия.** Во всех трех системах наблюдалось уменьшение концентрации растворенного кислорода с глубиной и появление сероводорода. Кислород присутствовал до глубины 5.5, 12 и 135 м, сероводород был обнаружен на глубине 7.5, 15 и 165 м во фьорде, озере и море соответственно (рис. 1–3). Во всех бассейнах не наблюдалось слоя сосуществования кислорода и сероводорода; толщина субокисильного слоя, в котором концентрация кислорода и сероводорода ниже пределов обнаружения (ниже 0.5 и 0.1 мкМ для  $O_2$  и  $H_2S$  [31, 44]), составила 2, 3 и 30 м для фьорда, озера и моря соответственно.

**Распределение биогенных элементов, марганца, железа и pH в водной толще.** Водные толщи всех трех исследуемых бассейнов характеризуются достаточно сходными вертикальными распределениями pH (рис. 1–3). Воды озера в целом отличались более низкими значениями pH (7.0–7.9) по сравнению с водами фьорда (7.2–8.5) и морскими водами (7.8–8.4). Максимальные величины pH были найдены в поверхностных горизонтах всех трех бассейнов, после чего наблюдалось их уменьшение к границе окислительно-восстановительных условий. Найденные значения pH совпадают с полученными ранее в ЧМ [44] и Норвежских озерах [6, 10, 21]. Для ФХ ( $r = 0.62$ ;  $p < 0.02$ ) и ЧМ ( $r = 0.52$ ;  $p < 0.02$ ) распределения значений pH коррелируют с изменениями концентрации растворенного органического углерода (РОУ). Концентрация РОУ в поверхностных водах фьорда выше по сравнению



**Рис. 1.** Фьорд Хуннбунн. Вертикальное распределение температуры (Т), солёности (S), прозрачности (Xmiss), плотности ( $\sigma_\theta$ ), растворенного кислорода (DO), сероводорода ( $H_2S$ ), фосфатов ( $PO_4$ ), силикатов (Si), водородного показателя (pH), нитратов ( $NO_3$ ), нитритов ( $NO_2$ ), аммония ( $NH_4$ ), растворенного марганца (Mn-dis), взвешенного марганца (Mn-par), растворенного двухвалентного железа (Fe(II)), растворенного трехвалентного железа (Fe(III)), валовой ртути (Hg tot) и метилртути (MeHg).



**Рис. 2.** Черное море. Обозначения см. рис. 1.

с морскими водами (442–892 и 174–357 мкМ, соответственно, не показано на рисунках).

Концентрации фосфатов в поверхностном слое находились на низком уровне во всех бассейнах, 0.1 мкМ. Распределения фосфатов характеризуются четкой тенденцией к увеличению концентраций с глубины начала восстановительной зоны (рис. 1–3). Максимальные концентрации фосфатов составили 1.4, 31.8 и 6.5 мкМ в ОН, ФХ и ЧМ соответственно. Распределение аммонийного азота схоже с распределением фосфатов, с максимальными концентрациями в восстановительной зоне 6 мкМ для ЧМ и около 600 мкМ для ОН и ФХ. В случае нитратов, напротив, максимальные

концентрации для всех трех бассейнов были найдены немного выше глубины границы окислительно-восстановительных условий (ОН: 72.7 мкМ, 11.5 м, ФХ: 6.5 мкМ, 5.5 м, ЧМ: 4.4 мкМ, 118.5 м), в придонном слое нитратов не было обнаружено (рис. 1–3). Концентрации нитритов в ФХ и ЧМ находились на низком уровне (< 0.25 мкМ), однако в ОН достигали значений до 2 мкМ в редокс зоне (рис. 1–3).

Концентрации как растворенного марганца, так и двухвалентного железа увеличивались с глубиной начиная с редокс-интерфейса во всех исследуемых водоемах (рис. 1–3), хотя распределение трехвалентного железа носило

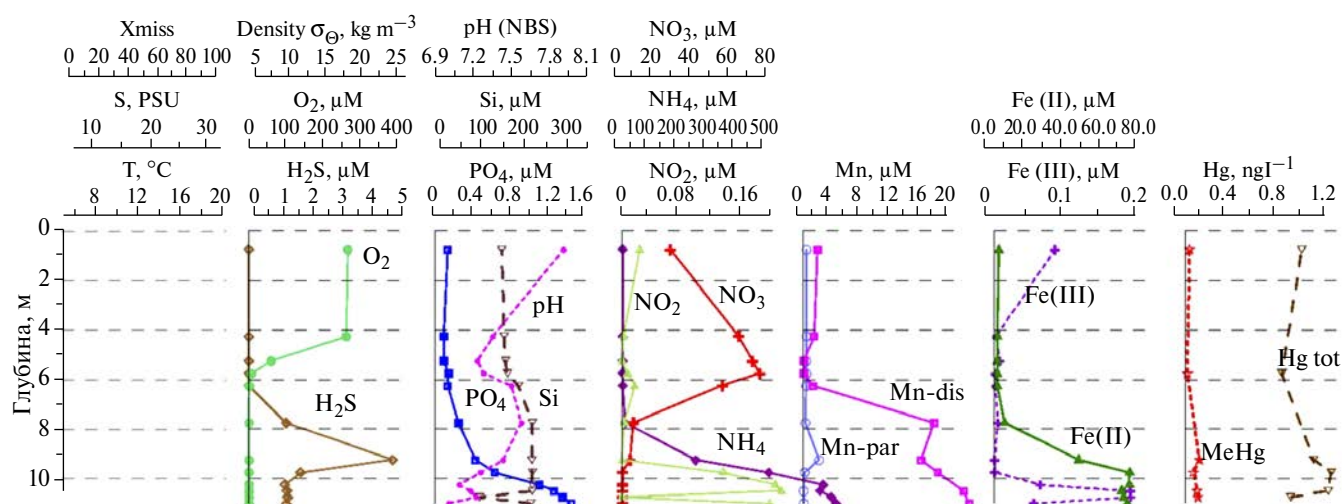


Рис. 3. Озеро Нурбишайнет. Обозначения см. рис. 1.

нерегулярный характер. Максимальные концентрации растворенных Mn, Fe(II) и Fe(III) наблюдались на самой глубокой точке пробоотбора в ЧМ, в придонном слое в ОН, и в нижней части редокс-зоны в ФХ, во всех случаях при низких концентрациях сероводорода, < 5 мкМ (рис. 1–3). Из исследованных водоемов ЧМ характеризуется наиболее низким содержанием растворенных форм железа и марганца (максимально 3 мкМ (Mn), 0.17 мкМ (Fe(II)) и 0.14 мкМ (Fe(III))), а ОН – наибольшим (до 22 мкМ (Mn), 70 мкМ (Fe(II)) и 4.5 мкМ (Fe(III))). Высокие концентрации железа и марганца в придонном слое озера связаны с окислительно-восстановительными условиями на этих глубинах (низкое содержание сероводорода), которые являются наиболее благоприятными для нахождения данных металлов в растворенной форме, а также их потока из осадка в придонную воду [33]. Резкое уменьшение концентраций металлов в глубоких слоях ФХ связано с появлением в водной толще сероводорода в очень высоких концентрациях, до 600 мкМ, что приводит к осаждению железа и марганца в виде сульфидов.

Максимальное содержание взвешенного марганца наблюдалось на границе окислительно-восстановительных условий как в ЧМ (0.6 мкМ), так и в ОН (2.1 мкМ), что является типичным для бассейнов с анаэробными условиями [34, 45]. Во фьорде концентрация взвешенного марганца увеличивалась от редокс интерфейса к придонному слою (2.6 мкМ). Это можно объяснить либо осаждением сульфида марганца при высоких концентрациях сероводорода, либо рассматривать как следствие затока кислородной воды, который был задокументирован ранее [32].

Полученные вертикальные распределения биогенных элементов и металлов наряду с растворенным кислородом и сероводородом демонстрируют хорошо известные закономерности строения бассейнов с сероводородными условиями [31, 34, 38, 44, 45]. Когда весь кислород использован на окисление органического вещества, его разложение продолжается с помощью азота, затем окисленных форм марганца, железа и сульфатов. Такая последовательность процессов, заканчивающаяся появлением сероводорода в придонной воде, четко видна в исследуемых водоемах (рис. 1–3). Тот факт, что такие характерные закономерности вертикальной структуры присутствуют также и в озере, указывает на то, что водная толща ОН также является стратифицированной.

**Распределение форм ртути. Черное море.** Относительно низкие концентрации общей ртути были найдены в ЧМ (0.3–1.8 нг/л, рис. 2), что совпадает с предыдущим исследованием в данном бассейне [24]. Максимальное значение получено при плотности 16.2 кг/м<sup>3</sup>, тогда как ранее при изучении Ламборгом [24] полного вертикального профиля максимальные концентрации общей ртути (до 2.4 нг/л) наблюдались глубже, при плотности 16.5 кг/м<sup>3</sup>. Наблюдаемый в ЧМ уровень концентраций немного превышает уровень, типичный для открытых океанских вод (< 1 нг/л) [37], но совпадает с уровнем в Средиземном море [23], что является следствием влияния речного стока, увеличивающего содержание ртути в закрытых морях [24].

Полученные в данной работе концентрация метилртути и ее распределение в ЧМ показали рост содержания MeHg от редокс границы вниз с максимальным значением 0.12 нг/л при плотности

16.2 кг/м<sup>3</sup>. Это совпадает с измерениями Ламборга в ЧМ (0.07–0.22 нг/л с максимумом при плотности 16.5 кг/м<sup>3</sup> [24]). Для %MeHg также наблюдался рост его значений в нижней части редокс зоны с появлением сероводорода и максимальным значением (10.8%) в самой глубокой точке пробоотбора, что также совпадает с исследованиями Ламборга (6.8–13.7%).

**Пресноводное озеро.** Уровень концентраций общей ртути (0.8–1.3 нг/л) и метилртути (0.02–0.11 нг/л) в ОН (рис. 3) соответствует концентрациям, характерным для Норвежских озер [6]. Максимальные значения ТНг, MeHg и %MeHg (11.6%) были обнаружены в 4-метровом слое над осадком, в бескислородных условиях, при низком содержании сероводорода (1–5 мкМ). Следует отметить, что данные содержания ртути отсутствуют на двух горизонтах непосредственно на границе окислительно-восстановительных условий, что затрудняет интерпретацию вертикального распределения форм ртути в ОН.

**Фьорд.** Уровень концентраций и вертикальные распределения форм ртути в системе фьорда (рис. 1) четко отличаются от двух предыдущих систем. Концентрация ТНг до глубины 7 м варьируется между 0.6 и 4.0 нг/л, после чего возрастает до 9.4 и 7.3 нг/л на глубине 9 и 10.5 м, соответственно. Концентрация MeHg составляет около 0.04 до глубины 5.5 м, затем колеблется в интервале 0.06–0.46 нг/л до глубины 9 м, после чего резко возрастает в придонном слое до 6.98 нг/л, что соответствует содержанию %MeHg 4–19% в редокс слое и 95% в придонном слое. Найденный уровень концентраций в поверхностном слое является характерным для эстуарных систем [12]. Однако концентрации, обнаруженные в придонном слое ФХ, значительно превышают значения, полученные даже для загрязненных водоемов [8, 9]. Сходные характеристики распределения форм ртути были найдены в ФХ в 2011 г. (99.4%, 9.2 м [32]), что может указывать на то, что высокое содержание метилртути в придонном слое является стабильной характеристикой данной системы.

Наиболее высокие концентрации форм ртути из всех трех исследованных водоемов были найдены в системе фьорда. Ранее было показано, что РОУ может служить индикатором содержания ртути [19]. Наши данные согласуются с этой теорией, т.к. содержание РОУ в поверхностных водах фьорда более чем в два раза превышает его значение в водах озера и в ЧМ (890, 360 и 390 мкМ соответственно).

**Взвешенные и растворенные формы ртути.** В данной работе мы не исследовали отдельно содержание взвешенных и растворенных форм ТНг и MeHg, только их сумму; определения

проводились в нефилтрованных образцах. Для норвежских озер принято считать, что в растворенном состоянии присутствует > 95% общей формы [6] и мы предполагаем, что почти вся ртуть, измеренная в ОН, находится в растворенной форме. Для морских вод содержание ртути во взвешенном состоянии в целом также находится на низком уровне (< 5% от нефилтрованной Hg [26]), но в некоторых случаях ее содержание может достигать 25–50% от общего содержания ртути [4, 37]. В водной толще фьорда содержится большое количество взвешенного вещества, до 11.2 мг/л в редокс слое и 4–8 мг/л в более глубоких слоях (данные не показаны на рис.). Для сравнения, в ЧМ максимальное содержание взвешенного вещества в редокс слое составляет 2.4 мг/л [1]. Исходя из этого можно предположить, что в ФХ большая часть измеренной ртути находится во взвешенном состоянии. Это имеет большое значение как для вертикального распределения форм ртути, так и для протекания процесса метилирования. Оксиды железа и марганца, составляющие значительную часть взвеси в редокс слое, обладают сильной адсорбционной способностью и являются значительным фактором, контролирующим распределение органического углерода и металлов, в частности, форм ртути [11, 20]. В ФХ содержание взвешенных форм железа и марганца достаточно высоко, до 1.4 и 12 мкМ соответственно [32], что может приводить к интенсивным процессам адсорбции ртути на взвешенном веществе. Переход неорганической формы ртути во взвешенное состояние может приводить к ингибированию процесса метилирования из-за меньшей доступности ртути. Переход метилртути во взвешенное состояние может приводить к ее накоплению как в водной толще, так и на поверхности осадка.

**Процесс метилирования.** Во всех трех исследованных системах четко видна субокислительная зона, в которой или непосредственно ниже которой наблюдается увеличение концентраций MeHg и содержания %MeHg (5–12% в ЧМ и ОН, 4–18% – в ФХ). Таким образом, результаты нашего исследования подтверждают полученные ранее выводы о том, что метилирование ртути может происходить непосредственно в водной толще в редокс слое, в слое активного протекания окислительно-восстановительных процессов и увеличенной бактериальной активности [15, 24].

Максимальное содержание MeHg и %MeHg в ЧМ и ОН найдено в условиях низких концентрациях сероводорода (5 мкМ, рис. 4). В этих условиях видна четкая связь между концентрациями H<sub>2</sub>S и MeHg как для ЧМ ( $r = 0.96$ ,  $p < 0.001$ ,  $n = 10$ ), так и для ОН ( $r = 0.66$ ,  $p < 0.05$ ,  $n = 12$ ), что косвенно может свидетельствовать об участии



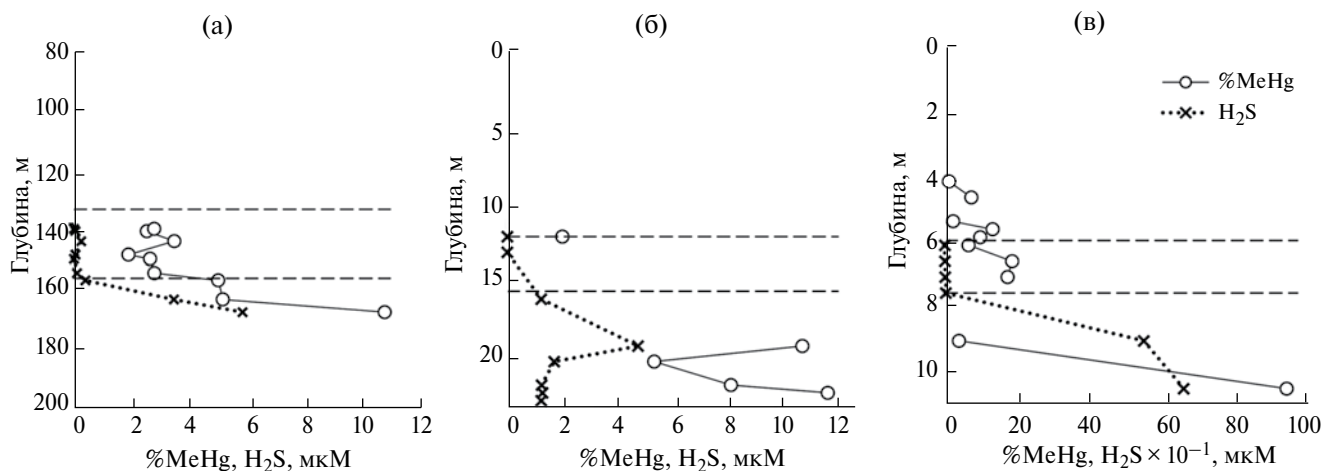


Рис. 4. Вертикальные распределения процентного содержания метилртути (%MeHg) и сероводорода в Черном море (а), озере Нурьбишайнет (б) и во фьорде Хуннбунн (в). Пунктирные линии соответствуют границам субоксильной зоны, в которой содержание O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S меньше предела обнаружения.

сульфатредуцирующих или других анаэробных бактерий в процессе метилирования.

Более неравномерное вертикальное распределение форм ртути в ОН по сравнению с ЧМ может быть связано с ингибированием процесса метилирования в данных условиях. Это может быть связано: с низкой концентрацией сероводорода (1–5 мкМ) и сульфатов, что может указывать на недостаток сульфатредуцирующих бактерий; с присутствием высоких концентраций железа(II, III) (до 70 мкМ, рис. 3), которые приводят к уменьшению %MeHg [20]; с высоким содержанием РОУ (до 1700 мкМ в придонном слое), который связывает неорганическую ртуть в комплексы и делает ее недоступной для метилирования [40].

Редокс интерфейс в ОН, в отличие от ЧМ, находится достаточно близко к поверхности осадка. Кислород исчезает около 9 м над осадком, а максимальные концентрации MeHg найдены в первых 4 м над осадком, на что может влиять также и диффузия MeHg из осадка. Из-за отсутствия данных по содержанию форм ртути в иловой воде верхнего слоя осадка нельзя сделать однозначного вывода о метилировании в водной толще как об основном месте протекания данного процесса в системе. Известно, что процесс метилирования в верхних слоях осадка имеет большую интенсивность, чем в водной толще и именно верхний слой осадка во многих системах является основным местом метилирования ртути [13, 30]. Исходя из полученных данных, можно предположить, что в ОН метилирование протекает как в водной толще, так и в верхнем слое осадка.

В ФХ не было найдено корреляции между сероводородом и формами ртути. Увеличение

концентраций MeHg и содержания %MeHg во фьорде в отличие от двух других исследованных систем наблюдалось как в субоксильной зоне, так и непосредственно над ее верхней границей и имело неравномерный характер. Возможно, протекание процесса метилирования в менее восстановительных (несероводородных) условиях в ФХ связано с присутствием метилирующих бактерий именно в субоксильном слое. Неравномерное распределение MeHg (а также Fe(III), NO<sub>3</sub>, pH) в редокс слое может говорить о его нестабильной структуре, что вероятно является результатом как периодических затоков морской воды, так и вертикального перемешивания, имеющего большее влияние на вертикальную структуру ФХ, чем для двух других бассейнов из-за меньшей глубины водоема и более узкой субоксильной зоны. Во фьорде не наблюдается слоя низких концентраций сероводорода, ниже субоксильного слоя происходит резкое увеличение H<sub>2</sub>S до 500 мкМ с одновременным уменьшением %MeHg (рис. 4). Максимальная концентрация MeHg была найдена в самой глубокой точке водоема (рис. 1) и составила 95% от общего содержания ртути (рис. 4). Необходимо отметить тот факт, что концентрация сероводорода в придонном слое ФХ достигает 600 мкМ. В литературе описаны случаи высокого %MeHg, до 67–86%, но все они наблюдались в условиях низкого содержания сероводорода или в субоксильных условиях [9, 11]. Известно, что высокие концентрации сероводорода связывают ртуть в нерастворимый сульфид, который недоступен для метилирования. За год до данных исследований, в 2011 г., содержание %MeHg в придонном слое ФХ составляло 99% [32], что говорит о стабильной структуре распределения

форм ртути в придонном слое данного водоема. Существование практически всей ртути в виде MeHg в придонной воде ФХ может быть вызвано следующими процессами: 1) интенсивное метилирование непосредственно в придонном слое в глубоководной части фьорда; 2) метилирование в верхнем слое осадка в глубоководной части фьорда с последующей диффузией в придонную воду и/или взмучивание верхнего слоя осадка [2]; 3) метилирование в верхнем слое осадка в периферийной части водоема, где редокс интерфейс расположен на границе вода–дно, с последующим изопикническим переносом в центральную часть водоема [8, 14, 16].

Механизмы 1) и 2) должны протекать в условиях высоких концентраций сероводорода, > 600 мкМ, что не является благоприятным условием ни для процесса метилирования, ни для диффузии метилртути из осадка [16]. Одно из основных условий для метилирования – биодоступность ртути для реакции с участием сульфатредуцирующими бактериями [40]. В водной толще ФХ содержится большое количество как растворенного и взвешенного органического вещества, так и взвешенных железа и марганца. Можно предположить, что большая часть ртути связана в комплексы с органическим веществом и/или адсорбирована на оксидах металлов. Такая форма ртути не подвержена метилированию. При осаждении этих частиц на дно [4] и протекании диагенеза [11], будут высвобождаться свободные ионы ртути и может начаться либо метилирование, либо образование сульфида ртути. В ФХ эти процессы протекают в 4–6 метровом слое над осадком. Если скорость осаждения частиц выше скорости их растворения, то в придонном слое будет накапливаться большое количество ртути во взвешенном состоянии. А если скорость метилирования выше скорости сульфидообразования, то это приведет к накоплению в придонном слое именно метилртути. В литературе описано, как РОУ и сульфид конкурируют за связывание ртути и как это влияет на процесс метилирования ртути [5]. Для оценки возможности протекания перечисленных выше реакций в гидрофизических и гидрохимических условиях фьорда необходимо провести модельные расчеты.

Согласно полученным ранее данным, взмучивание осадка в сероводородных условиях должно приводить к росту в придонной воде концентраций растворенного марганца, железа и фосфора [3]. Распределения этих форм элементов в ФХ показывают обратную картину – уменьшение их концентраций к придонному слою (рис. 1); гипотеза факта взмучивания осадка и протекания механизма 2) остается маловероятной.

Протекание в ФХ процессов по механизму 3) мы считаем наиболее вероятным. Подобные случаи

были описаны и для других водоемов [11, 16]. MeHg образуется с помощью сульфатредуцирующих бактерий в верхнем слое осадка на периферийной зоне водоема (глубина 4–6 м), где сероводородный осадок покрыт придонной водой, содержащей кислород, таким образом, редокс интерфейс расположен в верхнем слое осадка. Образованная MeHg выходит из осадка в придонную воду посредством диффузии и латерально (изопикнически) переносится в центральную часть фьорда. В водной толще MeHg адсорбируется на частицах взвеси, содержащих Fe и органическое вещество, которые доставляют MeHg в глубоководную часть водоема [11]. Процесс метилирования, протекающий в верхнем слое/на поверхности осадка является более интенсивным, чем в водной толще, скорости метилирования в осадке примерно в 7 раз выше [30]. Как было показано ранее [32], система ФХ подвержена затокам кислородной воды, что приводит к увеличению содержания метилртути в водной толще фьорда, образующейся по механизму 3). Однако на основании представленных в данной работе данных, нельзя сделать однозначный вывод о том, какие процессы привели к наблюдаемому распределению, для этого необходимы дополнительные исследования осадка.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты исследований вертикального распределения общей ртути и метилртути в редокс зонах трех различных водоемов: пресноводного озера, фьорда и закрытого моря. Показано, что метилртуть присутствует в повышенных концентрациях в редокс зонах всех трех бассейнов, с содержанием %MeHg 6–18%, что позволяет сделать вывод о протекании процесса метилирования непосредственно в водной толще, в субокислительных/субвосстановительных условиях. Полученные данные свидетельствуют о схожести протекания биогеохимических процессов, в том числе и метилирования ртути, на редокс интерфейсах всех исследованных водоемов несмотря на сильные различия их физико-химических характеристик. Для мелководных бассейнов, фьорда и озера показано влияние на гидрохимическую структуру процессов, протекающих в верхнем слое осадка. На основании полученных данных, в следующих исследованиях необходимо уделить особое внимание изучению фьорда: сочетание очень высоких концентраций метилртути и малой глубины водоема потенциально может привести к появлению метилртути в поверхностных водах, переносу в открытые воды и попаданию токсичного соединения в пищевую цепь.



Работа выполнена при финансовой поддержке программы VISTA – фундаментальная программа исследований и совместного сотрудничества между Норвежской Академией Наук и компании Статойл (проект 6164), NATO-Russia collaborative linkage grant (Ref 984167).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомова С.В., Розанов А.Г., Якушев Е.В. Растворенные и взвешенные формы железа и марганца в редокс-зоне Черного моря // *Океанология*. 2009. Т. 49. С. 773–787.
2. Acquavita A., Emili A., Covelli S. et al. The effects of resuspension on the fate of Hg in contaminated sediments (Marano and Grado Lagoon, Italy): Short-term simulation experiments // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2012. V. 113. P. 32–40.
3. Almroth E., Tengberg A., Andersson J.H. et al. Effects of resuspension on benthic fluxes of oxygen, nutrients, dissolved inorganic carbon, iron and manganese in the Gulf of Finland, Baltic Sea // *Continental Shelf Res.* 2009. V. 29. P. 807–818.
4. Babiarz C.L., Hurley J.P., Krabbenhoft D.P. et al. A hypolimnetic mass balance of mercury from a dimictic lake: Results from the METAALICUS project // *J. De Physique IV*. 2003. V. 107. P. 83–86.
5. Benoit J.M., Gilmour C.C., Heyes A. et al. Geochemical and biological controls over methylmercury production and degradation in aquatic ecosystems // *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements* / Eds Cai Y., Braids O.C. ACS Symposium Series. V. 835. 2003. Chapter 19, P. 262–297.
6. Braaten H.F.V., de Wit H.A., Fjeld E. et al. Environmental factors influencing mercury speciation in Subarctic and Boreal lakes // *Sci. Total Environ.* 2014. V. 476. P. 336–345.
7. Braaten H.F.V., de Wit H.A., Harman C. et al. Effects of sample preservation and storage on mercury speciation in natural stream water // *Int. J. of Environ. Analyt. Chem.* 2014. V. 94. P. 381–384.
8. Bratkic A., Ogrinc N., Kotnik J. et al. Mercury speciation driven by seasonal changes in a contaminated estuarine environment // *Environ. Res.* 2013. V. 125. P. 171–178.
9. Bravo A.G., Cosio C., Amouroux D. et al. Extremely elevated methyl mercury levels in water, sediment and organisms in a Romanian reservoir affected by release of mercury from a chlor-alkali plant // *Water Res.* 2014. V. 49. P. 391–405.
10. Bækken T., Åstebøl S. O. The effects of highway run off water on four small lakes along the highway E6 in South of Norway (In Norwegian) // *Rapport L.NR.* 6314–2012. Norwegian Institute for Water Research. 2012. 28 p.
11. Chadwick S.P., Babiarz C.L., Hurley J.P., Armstrong D.E. Influences of iron, manganese, and dissolved organic carbon on the hypolimnetic cycling of amended mercury // *Sci. Total Environ.* 2006. V. 368. P. 177–188.
12. Conaway C.H., Squire S., Mason R.P., Flegal A.R. Mercury speciation in the San Francisco Bay estuary // *Mar. Chem.* 2003. V. 80. P. 199–225.
13. Covelli S., Faganeli J., De Vittor C. et al. Benthic fluxes of mercury species in a lagoon environment (Grado Lagoon, Northern Adriatic Sea, Italy) // *Applied Geochem.* 2008. V. 23. P. 529–546.
14. Delongchamp T.M., Ridal J.J., Lean D.R.S. et al. Mercury transport between sediments and the overlying water of the St. Lawrence River area of concern near Cornwall, Ontario // *Environ. Pollution.* 2010. V. 158. P. 1487–1493.
15. Eckley C.S., Hintelmann H. Determination of mercury methylation potentials in the water column of lakes across Canada // *Sci. Total Environ.* 2006. V. 368. P. 111–125.
16. Emili A., Koron N., Covelli S. et al. Does anoxia affect mercury cycling at the sediment-water interface in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea)? Incubation experiments using benthic flux chambers // *Applied Geochem.* 2011. V. 26. P. 194–204.
17. Fitzgerald W.F., Lamborg C.H., Hammerschmidt C.R. Marine biogeochemical cycling of mercury // *Chem. Reviews.* 2007. V. 107. P. 641–662.
18. Grashoff K., Kremling K., Ehrhard M. Methods of seawater analysis, 3rd completely revised and extended edition. WILEY-VCH Verlag GmbH .1999. 632 p.
19. Grigal D.F. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review // *J. Env. Qual.* 2002. V. 32. P. 393–405.
20. Han S., Obratsova A., Pretto P. et al. Sulfide and iron control on mercury speciation in anoxic estuarine sediment slurries // *Mar. Chem.* 2008. V. 111. P. 214–220.
21. Hongve D. Seasonal mixing and genesis of endogenic meromixis in small lakes in Southeast Norway // *Nordic Hydrology.* 2002. V. 33. P. 189–206.
22. Hsu-Kim H., Kucharzyk K.H., Zhang T., Deshusses M.A. Mechanisms regulating mercury bioavailability for methylating microorganisms in the aquatic environment: a critical review // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. P. 2441–2456.
23. Kotnik J., Horvat M., Tessier E. et al. Mercury speciation in surface and deep waters of the Mediterranean Sea // *Mar. Chem.* 2007. V. 107. P. 13–30.
24. Lamborg C.H., Yigiterhan O., Fitzgerald W.F. et al. Vertical distribution of mercury species at two sites in the Western Black Sea // *Mar. Chem.* 2008. V. 111. P. 77–89.

25. *Lehnherr I., Louis V.L.S.* Importance of ultraviolet radiation in the photodemethylation of Methylmercury in freshwater ecosystems // *Environ. Sci. Technol.* 2009. V. 43. P. 5692–5698.
26. *Mason R.P., Fitzgerald W.F.* The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean // *Deep-Sea Res. Part I-Oceanographic Research Papers.* 1993. V. 40. Iss. 9. P. 1897–1924.
27. *Mergler D., Anderson H.A., Chan L.H.M. et al.* Methylmercury exposure and health effects in humans: A worldwide concern // *Ambio.* 2007. V. 36(1). P. 3–11.
28. *Merritt K.A., Amirbahman A.* Mercury methylation dynamics in estuarine and coastal marine environments: – a critical review // *Earth-Science Reviews.* 2009. V. 96. P. 54–66.
29. *Mitchell C.P.J., Branfireun B.A., Kolka R. K.* Spatial characteristics of net methylmercury production hot spots in peatlands // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. P. 1010–1016.
30. *Monperrus M., Tessier E., Point D. et al.* The biogeochemistry of mercury at the sediment-water interface in the Thau Lagoon. 2. Evaluation of mercury methylation potential in both surface sediment and the water column // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2007. V. 72. P. 485–496.
31. *Murray J.W., Codispoti L.A., Friederich G. E.* Oxidation-reduction environments – the suboxic zone in the Black Sea // *Aquatic Chemistry: Interfacial and Interspecies Processes.* 1995. V. 244. P. 157–176.
32. *Pakhomova S., Braaten H.F.V., Yakushev E., Skei J.* Biogeochemical consequences of an oxygenated intrusion into an anoxic fjord // *Geochem. Transactions.* 2014. V. 15–5.
33. *Pakhomova S.V., Hall P.O.J., Kononets M.Y. et al.* Fluxes of iron and manganese across the sediment-water interface under various redox conditions // *Mar. Chem.* 2007. V. 107. P. 319–331.
34. *Pakhomova S., Yakushev E.* On the role of iron and manganese species in the formation of the redox-interface structure in the Black Sea, Baltic Sea and Oslo Fjord // *Chemical Structure of Pelagic Redox Interfaces: Observation and Modeling* / Ed. Yakushev E. V. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. *Hdb Env Chem* V. 22. P. 67–94.
35. *Selin N. E.* Global biogeochemical cycling of mercury: a review // *Annual Review of Environment and Resources.* 2009. V. 34. P. 43–63.
36. *Siciliano S.D., O'Driscoll N.J., Tordon R. et al.* Abiotic production of methylmercury by solar radiation // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 1071–1077.
37. *Soerensen A.L., Mason R.P., Balcom P.H., Sunderland E. M.* Drivers of surface ocean mercury concentrations and air-sea exchange in the West Atlantic Ocean // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. P. 7757–7765.
38. *Staalstrøm A., Bjerkgeng B., Yakushev E., Christie H.* Water exchange and water quality in Hunnbunn – Evaluation of dredging in the Thalbergsund with regard to improve water quality. Rapport 5874–2009. Oslo: Norwegian Institute for Water Research, 2009. 54 p.
39. *Strom T.E., Klaveness D.* Hunnebotn: a seawater basin transformed by natural and anthropogenic processes // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2003. V. 56. P. 1177–1185.
40. *Ullrich S.M., Tanton T.W., Abdrashitova S. A.* Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation // *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 31. P. 241–293.
41. USEPA. 1998. Method 1630 Methylmercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry // US Environmental Protection Agency – Office of Water / Ed. Telliard WA.
42. USEPA. 2002. Method 1631, Revision E: Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry / Ed. Agency USEP.
43. *Verta M., Salo S., Korhonen M. et al.* Climate induced thermocline change has an effect on the methyl mercury cycle in small boreal lakes // *Sci. Total Environ.* 2010. V. 408. P. 3639–3647.
44. *Yakushev E.V., Chasovnikov V.K., Debolskaya E.I. et al.* The northeastern Black Sea redox zone: hydrochemical structure and its temporal variability // *Deep-Sea Res. Part II-Topical Studies in Oceanography.* 2006. V. 53. P. 1769–1786.
45. *Yakushev E., Pakhomova S., Sorenson K., Skei J.* Importance of the different manganese species in the formation of water column redox zones: observations and modeling // *Mar. Chem.* 2009. V. 117. P. 59–70.
46. *Zaitsev Y.P., Alexandrov B.G., Berlinsky N.A., Zenezos A.* The Black Sea – an oxygen-poor Sea // *Europe's biodiversity – biogeographical regions and seas. Environmental issue report. European Environment Agency,* 2001. 23 p.

## **Water Column Distribution of Mercury Species in Permanently Stratified Aqueous Environments**

**S. V. Pakhomova, H.F.V. Braaten, E. V. Yakushev, E. A. Protsenko**

Biogeochemical structures of three permanently stratified bodies of water were studied: a sea water basin (the Black Sea), an estuary (fjord Hunnbunn) and a freshwater lake (Nordbytjernet), focusing on distributions of methylmercury (MeHg) and total mercury (THg). Concentrations of THg were similar in the sea water basin (0.2–1.8 ng/L) and the freshwater lake (0.8–1.2 ng/L), but significantly higher in the estuary (0.6–9.4 ng/L). An increase in MeHg concentrations and MeHg/THg ratios were found in the redox zone in all three basins, indicating bacterial production of MeHg in the aqueous phase. In the lake and the estuary, maximum MeHg concentrations and MeHg/THg ratios were found in the samples located closest to the bottom sediments, likely due to formation of MeHg in the surface sediment and following diffusion to the overlying waters.