

УДК 550.47

ПРОЦЕСС СУЛЬФАТРЕДУКЦИИ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ГИДРОГРАФИЧЕСКИ СВЯЗАННЫХ ТАЕЖНЫХ ОЗЕР ВЕРХНЕЕ И НИЖНЕЕ (АРХАНГЕЛЬСКАЯ ОБЛАСТЬ)

К. В. Титова*, Н. М. Кокрятская, Т. А. Жибарева

*Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики
имени академика Н. П. Лаверова УрО РАН (пр-т Никольский, 20, Архангельск,
Россия, 163020), *ksyu_sev@mail.ru*

Обобщены результаты работ по изучению анаэробных процессов (на примере сульфатредукции) в донных отложениях двух связанных в систему малых борельных озер Архангельской области, одно из которых антропогенно нагружено, второе находится практически в естественном состоянии. Отмечено, что распределение реакционноспособного железа в воде и донных отложениях свидетельствует о развитии уже в поверхностных горизонтах донных отложений озера Нижнее восстановительных условий в результате создания в гипolimнионе анаэробных условий. Установлено, что наличие значительных количеств органического вещества в пелитовых илах исследуемых водоемов не является фактором, лимитирующим протекание процесса сульфатредукции, а приводит к накоплению соединений восстановленной серы – производных бактериального сероводорода в донных отложениях. На основании сравнительного анализа количественных параметров процесса сульфатредукции (концентраций соединений восстановленной серы, органического углерода и реакционноспособного железа) показано, что в озерах Верхнее и Нижнее содержание и соотношение форм восстановленной серы может выступать в качестве маркера антропогенного воздействия на водоем. Анализ полученных данных позволяет оценить экологическую обстановку в озере Нижнее как неблагоприятную, при этом в гидрографически связанном с ним озере Верхнее она в целом благоприятна.

Ключевые слова: малые озера; донные отложения; восстановленная сера; реакционноспособное железо; сульфатредукция

Для цитирования: Титова К. В., Кокрятская Н. М., Жибарева Т. А. Процесс сульфатредукции в донных отложениях гидрографически связанных таежных озер Верхнее и Нижнее (Архангельская область) // Труды Карельского научного центра РАН. 2026. № 9. С. 41–57. doi: 10.17076/lim2305

Финансирование. Исследование выполнено в рамках госзадания ФИЦКИА УрО РАН.

K. V. Titova*, N. M. Kokryatskaya, T. A. Zhibareva. THE PROCESS OF SULFATE REDUCTION IN SEDIMENTS OF HYDROGRAPHICALLY CONNECTED BOREAL LAKES VERKHNEYE AND NIZHNEYE, ARKHANGELSK REGION

*N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research, Ural Branch, Russian Academy of Sciences (20 Nikolsky Ave., 163020 Arkhangelsk, Russia), *ksyu_sev@mail.ru*

This paper summarizes the results of studies of anaerobic processes (specifically sulfate reduction) in the sediments of two interconnected small boreal lakes in the Arkhangelsk Region. One of these lakes is anthropogenically impacted, while the other is essentially in its natural state. It is noted that the distribution of reactive iron in the water and sediments indicates that reducing conditions occur even in the top layers of Lake Nizhneye's sediments as a result of anoxic conditions developing in the hypolimnion. The significant content of organic matter in the pelitic silts of the studied water bodies does not limit the sulfate reduction process, leading to the accumulation of reduced sulfur compounds – derivatives of bacterial hydrogen sulfide – in the sediments. A comparative analysis of the quantitative parameters of the sulfate reduction process (concentrations of reduced sulfur compounds, organic carbon, and reactive iron) showed that the content and ratio of reduced sulfur forms in Lakes Verkhneye and Nizhneye can serve as a marker of anthropogenic impact on the water body. Based on the obtained data, the environmental situation in Lake Nizhneye can be assessed as unfavorable, while the situation in Lake Verkhneye, which is hydrographically connected to the former, is generally favorable.

Keywords: small lakes; bottom sediments; reduced sulfur; reactive iron; sulfate reduction

For citation: Titova K. V., Kokryatskaya N. M., Zhibareva T. A. The process of sulfate reduction in sediments of hydrographically connected boreal lakes Verkhneye and Nizhneye, Arkhangelsk Region. *Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of the Karelian Research Centre RAS*. 2026. No. 9. P. 41–57. doi: 10.17076/lim2305

Funding. The study was implemented under state assignment to the Federal Center for Integrated Arctic Research UB RAS.

Введение

Одной из наиболее существенных экологических проблем в настоящее время является эвтрофирование различных водоемов при поступлении значительного количества соединений азота и фосфора в случае антропогенного влияния и естественных процессов. Избыток данных элементов может привести к активному развитию водорослей и цианобактерий, которые продуцируют токсичные вещества, являющиеся причиной гибели гидробионтов и даже отравления людей [Фрумин, Гильдеева, 2013; Анциферова и др., 2020; Heredia et al., 2022]. Особенно актуально это для небольших озер с их ограниченным самоочистительным потенциалом. Одним из отрицательных последствий эвтрофикации является накопление органического вещества (ОВ), его ускоряющаяся седиментация в результате антропогенного воздействия и заиливание неглубоких озер [Глобальный..., 1983; Белкина, 2011; Qian, Brian, 2014; Öztura, Koç, 2023]. Так, в донных осадках (ДО), в которых главенствующую роль имеют

анаэробные процессы: например, в период летней и осенней стратификации водоемов бескислородная минерализация ОВ может достигать 80–90 % общей деструкции ОВ [Кревш и др., 2006; Кревш, Кучинскене, 2012]. Одним из процессов анаэробной минерализации ОВ (наряду с метаногенезом) является микробная сульфатредукция. На относительно глубоководных участках озер с высокой продуктивностью регулярно возникают анаэробные условия в гипolimнии (придонных более холодных слоях воды), обусловленные чаще всего процессами эвтрофикации (в том числе и антропогенной), процесс восстановления сульфатов может охватывать и водную толщу. Наличие или отсутствие свободного сероводорода в водной среде определяется соотношением интенсивности процесса восстановления сульфатов и наличием окислителей и элементов, способных к взаимодействию с ним (оксидов/гидроксидов железа, марганца и др. элементов). Так, микробная сульфатредукция – окислительно-восстановительный процесс, в котором сульфат-ион используется в качестве конечного

акцептора электронов при анаэробном окислении органических веществ или водорода [Глобальный..., 1983; Волков, 1984]. Среди многих факторов, влияющих на процесс сульфатредукции и, как следствие, на характер накопления восстановленных соединений серы, можно выделить следующие [Волков, 1984; Holmer et al., 2001]: содержание сульфатов (акцепторы электронов) – диффузия сульфатов в жидкой фазе возможна до той глубины, пока не произойдет полное их исчерпание [Urban et al., 1994]; количество ОВ и его качественный состав (доноры электронов); антропогенное воздействие; содержание реакционноспособных форм железа, так как железо может связывать образующий сероводород, что приводит к образованию и накоплению сульфидных форм серы в донных отложениях. Все сульфатредуцирующие организмы являются анаэробами, они не способны к чисто автотрофной ассимиляции диоксида углерода и для своего роста нуждаются в готовых органических веществах [Кузнецов, 1952]. При протекании сульфатредукции происходит взаимосвязь глобальных геохимических циклов серы, углерода и железа, а результатом является выделение также губительного для биоты компонента – сероводорода [Кузнецов, 1952; Волков, 1984; Vandel, Koff, 2011; Pester et al., 2012; La, 2022]. С другой стороны, именно продуцирование сероводорода является начальным звеном дальнейшего превращения серы в ее цикле в современных осадках водоемов, итогом которого служит появление и накопление различных по устойчивости соединений восстановленной серы в донных отложениях, и следовательно, токсичный компонент не попадает в водную среду.

Ранее авторами были изучены водоемы с минимальной или отсутствующей антропогенной нагрузкой в таежной зоне на юге Архангельской области. Несмотря на минерализацию воды не более 200 мг/л и ее карбонатно-кальциевый тип, содержание сульфатов варьировало от 3 до 60 мг/л. Наблюдалось увеличение концентраций сульфатов в толще донных отложений, что связано с поступлением подземных вод с повышенным содержанием сульфатов. Так, в оз. Святое сульфатредукция протекала в донных отложениях в поверхностных горизонтах осадков (до 10 см) и более явно выражена в их толще (глубина более 25 см), что характерно для обеих станций в разных частях акватории водоема в летний и зимний периоды. Данные микробиологических исследований о наличии максимальной численности сульфатредуцирующих бактерий и интенсивности сульфатредукции в поверхностных

горизонтах осадков с последующим затуханием процесса и активизацией его вновь в горизонтах отложений ниже 20 см подтверждают наблюдаемые нами результаты по распределению форм восстановленной серы и остаточных сульфатов. Среднее значение общего количества серы в осадках данного озера составляло 0,5 %. На долю соединений восстановленной серы приходилось 50–60 %. Среди соединений восстановленной серы основную роль играет сера органических веществ $S_{\text{орг}}$ – 71–73 % от ΣSH_2S , доля сульфидных форм – 23 %, среди которых доминирующим является пирит [Титова, Кокрятская, 2014]. В оз. Назаровское более интенсивно восстановление сульфатов в донных осадках осуществлялось в летний период (максимальная скорость процесса составляла 555 мкг S/дм³ сут), хотя активность этого процесса в целом не столь велика. При этом среднее количество соединений восстановленной серы в отложениях составляло в марте $1,36 \pm 0,88$ %, в июле – $1,48 \pm 0,90$ %. Из сульфидных форм в оз. Назаровском доминировала пиритная сера. Ни зимой, ни летом не выявлено значимой зависимости между содержанием восстановленной серы и скоростью процесса сульфатредукции для ДО исследуемого озера [Титова и др., 2019]. Содержание соединений восстановленной серы в донных осадках оз. Белое в среднем за все время наблюдений составляло 1,90 %, в том числе 1,60 % зимой, 2,09 % летом. В июле во все годы исследования доминировала только пиритная сера (до 80 %). Максимальное количество серы пирита отмечено в марте 2009 (7,60 %) и 2013 (7,94 %) годов; летом эти величины были несколько меньше – 5,22 и 4,06 % соответственно. Выявленные особенности протекания сульфатредукции в воде и донных отложениях оз. Белое Коношского района Архангельской области показали, что восстановление сульфатов в этом водоеме осуществлялось активнее, чем в других пресноводных озерах на территории региона [Титова и др., 2025].

Целью работы являлось изучение протекания взаимосвязанных процессов циклов углерода, серы и железа под влиянием антропогенных и природных факторов на примере двух водоемов таежной зоны, гидрографически связанных между собой и отличающихся по антропогенному воздействию.

Материалы и методы

Объектом настоящего исследования является система двух малых таежных озер Верхнее и Нижнее в непосредственной близости

от районного центра Архангельской области пгт. Коноша (рис. 1). Берега оз. Нижнее жилые, здесь расположены частные и многоквартирные дома с придомовыми огородами, не подключенные к централизованному водоснабжению и водоотведению. Несколько десятилетий указанный водоем очень активно в любое время года используется местными жителями для полоскания белья, а особенно для чистки ковров с моющими средствами. Результатом чего является эвтрофирование озера, сопровождающееся развитием фитопланктона и макрофитов (особенно нитчатых водорослей), образованием в нижних слоях воды в период стратификации анаэробных условий с появлением и накоплением значительных количеств сероводорода [Кокрятская и др., 2023]. Озеро Верхнее расположено севернее первого водоема, из него берет начало протока в оз. Нижнее длиной около 500 м (рис. 1). На одном из берегов оз. Верхнее расположена одноименная деревня, насчитывающая не более 20 домов, жилых в основном в летне-осенний период.

Водоемы близки по морфометрическим характеристикам: оз. Нижнее – длина 1,5 км, ширина 0,4 км, площадь 0,6 км², средняя глубина 3–4 м; оз. Верхнее – 1,5 км, 0,6 км, 0,9 км², 2 м соответственно. По результатам батиметрической съемки в обоих озерах выявлены глубоководные участки (глубиной до 5,5 м) – в оз. Нижнее в северной (ст. 10), центральной (ст. 11) и южной (ст. 12) его частях, а также в центральной части оз. Верхнее (ст. 20).

Оба водоема относятся к димиктическим. В период зимней и летней межени стратифицированы. В эпилимнионе оз. Нижнее количество кислорода изменялось в летний период в интервале 8,0–12,5 мг/л. На глубине 3–3,5 м содержание кислорода уменьшалось на 3–4 мг/л, а к придонным слоям при стагнации воды наблюдается его снижение до 2 мг/л и почти полное исчерпание на ст. 10 и 12. Кислородные условия в воде оз. Верхнее более благоприятны для жизни гидробионтов. Верхние слои водной толщи содержат кислород. По мере погружения наблюдается монотонное снижение O₂, и в гиполимнионе его концентрация составляет



Рис. 1. Карта-схема области исследований и станций отбора проб донных отложений в 2012–2014 гг.

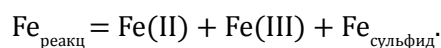
Fig. 1. Schematic map of the area of research and sampling stations of bottom sediments in 2012–2014

немногим более 2 мг/л. В зимний период насыщены кислородом только поверхностные слои (до 1 м) воды в обоих озерах, наблюдалось создание анаэробных условий с глубины от 2 м и до дна. Среднее содержание сульфатов в воде оз. Нижнее по всей его акватории составляло от 2,80 мг/л зимой и 3,30 мг/л летом. Наблюдалось уменьшение концентраций в гипolimнионе на 1–2 мг/л. В воде озера Верхнее сульфатов содержится меньше – в среднем 1,45 мг/л, по сезонам различие незначительно. Среднее содержание сульфидов в эпилимнионе по всей акватории озера Нижнее составляло 3 мкг/л. В зимний период его концентрации практически не увеличивались ко дну, а в летний достигали в придонных слоях 100–200 мкг/л. В воде оз. Верхнее сульфиды по всему водному столбу и в оба сезона не превышали 4–5 мкг/л. Содержание растворенного железа в воде оз. Нижнее по водному столбу от эпи- к гипolimниону изменялось от 100–300 до 500 мкг/л зимой и 3000 мкг/л летом, в оз. Верхнее содержание железа изменялось в более узком диапазоне от 100 до 300 мкг/л. При этом наблюдалось изменение соотношения форм в составе растворенного железа – в эпилимнионе доминировало окисленное железо, в гипolimнионе – его восстановленная форма [неопубл. данные].

Пробы донных осадков отбирали на наиболее глубоководных участках водоемов с помощью гравитационной трубки. Максимальная длина керна отобранных отложений на обоих озерах не превышала 36 см, дискретность отбора проб составляла в основном 5 см. Для изучения сезонности протекания процессов в осадках они отбирались в межледовый зимний и летний периоды с 2012 по 2014 год, когда наблюдалась стратификация воды водоемов. Отбор осуществлялся на одних и тех же станциях, местоположение которых фиксировалось с помощью координатной привязки и ориентацией на местности. Образцы помещались в герметичные пакеты и в охлажденном состоянии были доставлены в лабораторию для проведения анализов.

Определение гранулометрического состава донных осадков проводили в соответствии с ГОСТ 12536-79 с дополнительной обработкой ультразвуком для механического диспергирования осадка. Определение общего и органического углерода и азота выполняли методом сухого сжигания с последующим газохроматографическим разделением газовой смеси на CHN-анализаторе (Hewlett-Packard, США). Определение влажности осуществляли высушиванием образца в сушильном шкафу при 100–110 °C до постоянной массы.

Определение реакционноспособных форм железа (II и III) проводили по методике, разработанной в лаборатории геохимии Института океанологии им. П. П. Ширшова РАН [Соколов, 1980]. В процессах изменения и превращения форм нахождения элементов, перераспределения элементов в осадках, разнонаправленного обмена химическими элементами между осадками и наддонной водой принимает участие не вся масса элементов осадков, а только ее растворимая часть, присутствующая в составе иловых (поровых) вод, или реакционноспособная (легкоподвижная) часть общей массы элементов твердой фазы, способная в определенных условиях диагенеза либо к полному растворению, либо к переходу в более растворимые формы. Миграция элементов в растворенной форме и их соединений возможна при наличии поровой воды в осадках и условий, при которых не теряет растворимости или не снижается до минимума концентрация. При этом понятие реакционноспособных форм в какой-то мере носит условный характер. Например, в ходе диагенеза заведомо реакционноспособные формы переходят в инертные (пиритизация, старение и дегидратация гидроксидов). Однако если поместить пиритосодержащие осадки в окислительную среду, то сера и железо сравнительно быстро будут мобилизованы и включены в процессы превращения в результате процессов окисления [Волков и др., 1980; Розанов и др., 1980; Булаев, 2020]. Для определения реакционноспособного железа в современных осадках используются различные методы: либо различные вытяжки (например, по методике Тессьера) [Tessier, 1979], либо кислотное выщелачивание. При использовании кислоты в состав реакционноспособного железа включаются гидроксиды, карбонаты, аутигенные силикаты и кислоторастворимые сульфиды (гидротроилит, грейгит, маккиновит). Метод, применяемый в Институте океанологии им. П. П. Ширшова, предусматривает обработку осадка 3,5N H₂SO₄. По этой методике в раствор переходят все перечисленные формы железа. При анализе восстановленных осадков оба метода не затрагивают железо аутигенного пирита, поэтому его рассчитывают отдельно по содержанию пиритной серы, так же как поправку на железо растворимых сульфидов вводят по содержанию моносulfида железа. Таким образом, в понятие реакционноспособного железа включаются:



Сульфидное железо рассчитывается по результатам определения сульфидной серы (гидротроилит) и серы пирита, т. е. $\text{Fe}_{\text{сульфид}} = \text{FeFes} + \text{FeFeS}_2$ [Волков и др., 1980; Розанов и др., 1980, 2006; Соколов, 1980; Кокрятская и др., 2003]. По данной методике в понятие «реакционноспособное железо» включается минеральное железо, которое «потенциально» может участвовать в переходах из твердой фазы в жидкую и обратно при изменении физико-химических условий в осадках и в воде водоема. Существуют и несколько иные трактовки понятия «реакционноспособное железо»: например, имеется в виду только та фракция железа в морских отложениях, которая легко реагирует с сульфидом (продуктом разнородного сульфатного восстановления) с образованием различных минералов сульфида железа и в конечном счете – пирита. К этой фракции в основном относят различные оксиды и гидроксиды железа [Berner, 1970; Canfield, 1989; Raiswell, Canfield, 1998]. При этом непосредственно в образовании пирита участвуют соединения железа (II) (схематичное представление): $\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{FeS} + \text{H}^+$, $\text{S} + \text{FeS} \leftrightarrow \text{FeS}_2$ [Волков, 1984; Canfield, 1989].

Определение форм железа титриметрическое. Fe(II) определяли в одной аликвоте раствора титрованием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Fe(III) – из другой аликвоты, титрованием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ выделившегося I_2 после обработки KI. Содержание реакционноспособного железа ($\text{Fe}_{\text{реакц}}$) получали в результате сложения вышеперечисленных форм:

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

[Соколов, 1980].

Определение различных форм серы проводили по методике, разработанной в лаборатории геохимии Института океанологии им. П. П. Ширшова РАН [Остроумов, 1953; Волков, Жабина, 1980]. Последовательно определены: сульфидная (кислоторастворимая), сульфатная, элементная, пиритная и органическая формы серы из одной навески донных осадков естественной влажности. Содержание общей серы было получено сложением концентраций вышеуказанных форм. Расчет (в %) проводился на абсолютно сухое вещество.

Серу кислоторастворимых сульфидов выделяли с помощью разбавленной соляной кислоты с нагреванием до кипения и одновременной отдувкой аргоном сероводорода. Окончание определения в зависимости от количества образующегося сероводорода йодометрическое или фотометрическое.

Осадок после обработки промывали теплой водой до 3 раз и использовали для последующего анализа.

Для определения *сульфатной серы* использовали объединенный с промывными водами фильтрат. Сульфаты осаждали в виде BaSO_4 , прокаливали в кварцевом тигле при 800–850 °C, определяли содержание гравиметрически.

Оставшийся осадок высушивали при комнатной температуре, экстрагировали горячим ацетоном в аппарате Сокслета в течение нескольких часов. Для определения *элементной серы* часть полученного экстракта обрабатывали раствором CrCl_2 , отгоняя аргоном выделяющийся в результате реакции сероводород. Окончание определения фотометрическое в виде метиленового синего.

В осадке уже после экстракции определяли *пиритную серу* после восстановления ее раствором CrCl_2 в сильноокислой среде до H_2S , количество которого определяли методом объемного йодометрического титрования.

Оставшийся после определения пиритной серы осадок отмывали от ионов хрома разбавленным раствором соляной кислоты, подвергали полной минерализации, переводя *органическую серу* в сульфат, количество которого определяли гравиметрически.

Результаты усреднялись (из-за неравномерности выборки приводятся медианные значения величин), статистическая обработка выполнена в Excel. Погрешность измерений – 10 %.

Результаты и обсуждение

Осадки глубоководных станций озера Нижнее представлены в основном пелитовыми, пелитово-алевритовыми и алевритово-пелитовыми илами. Отложения озера Верхнее вниз по разрезу представлены преимущественно пелитовыми илами, содержание пелитовой фракции в общем содержании фракций не опускается ниже 71,5 %.

Все исследованные донные отложения были сильно обводнены, причем не только их поверхностные горизонты, где значения естественной влажности составляли в среднем 91 % (от 86 до 98 %) для оз. Нижнее и 93 % (от 89 до 97 %) для оз. Верхнее. По мере погружения в толщу ДО количество влаги уменьшалось незначительно и в нижних слоях отложений составляло 88–89 %.

Все осадки, отобранные для исследования, были обогащены органическим веществом, содержание которого оценено по количеству органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$) – в среднем для оз. Нижнее и Верхнее 15,80 и 17,79 % соответственно (здесь и далее в расчете на сухое

вещество осадка), что составляет около 90 % от содержания общего количества углерода. Наиболее высокие значения показателя отмечены в верхних слоях отложений – в среднем 18,61 и 20,09 % соответственно (рис. 2, а). Вниз по разрезу количество ОВ заметно снижается (в среднем на 30 % в сравнении с поверхностными слоями от исходного количества) вследствие протекания процессов его минерализации. Максимальные количества органического вещества отмечены в летний период. Среднее содержание органического азота составляло 1,25 и 1,40 % (рис. 2, б) (оз. Нижнее и Верхнее соответственно), или около 85 % от его общего содержания. Значения отношения органического углерода к азоту (C/N-отношение) минимальны в поверхностных слоях осадков (от 8 до 12) (рис. 2, в), что позволяет говорить о преобладании в них планктонного ОВ. В толще отложений происходит минерализация ОВ, вследствие чего величина отношения C/N изменяется.

Содержание реакционноспособного железа ($Fe_{\text{реакц}}$), то есть способного к участию в окислительно-восстановительных реакциях и переходу из жидкой фазы осадков в твердую, в ДО трех станций оз. Нижнее (рис. 3, а, б) составляло в среднем 3,32 %, изменяясь в широком интервале концентраций (от 0,25 до 13,06 %). Среднее содержание $Fe_{\text{реакц}}$ в отложениях оз. Верхнее составляло 3,40 %, изменялось от 1,17 до 8,74 % (рис. 3, в). Максимальные концентрации этого показателя отмечены в поверхностных горизонтах кернов. Снижение содержания $Fe_{\text{реакц}}$ в толще отложений можно связать, во-первых, с протеканием процессов

деструкции органического вещества (первоначально высвобождение железа из комплексных соединений с органическим веществом), что подтверждается и снижением количества $C_{\text{орг}}$ при движении вниз по колонке от 19 до 12 %; во-вторых, с восстановительными процессами, протекающими в анаэробных условиях, в результате которых железо может переходить из твердой фазы отложений в иловую воду и пополнять соединениями железа вышележащие слои осадков.

В донных отложениях оз. Нижнее среднее содержание Fe(III) составляет 2,15 %, не связанного с серой Fe(II) – 1,15 % (или около 35 % от $Fe_{\text{реакц}}$), при том, что количество связанного в сульфиды железа не превышает 3 % от $Fe_{\text{реакц}}$. В осадках оз. Верхнее доля восстановленной формы в среднем составляла 24 % от $Fe_{\text{реакц}}$ или в абсолютных концентрациях 0,59 %, Fe(III) – 2,79 %. Вклад сульфидных форм составлял в среднем около 1 % от $Fe_{\text{реакц}}$.

Установлены сезонные различия в накоплении $Fe_{\text{реакц}}$ в кернах (здесь и далее речь о кернах, колонках отложений). Так, в зимний период его концентрация составляет в среднем 2,64 и 1,70 %; летом значение показателя несколько выше – в среднем 3,52 и 3,95 %; кроме того, именно летом зафиксированы его максимальные концентрации – 13,06 и 8,74 % соответственно для оз. Нижнее и Верхнее. Повышенное содержание реакционноспособного железа по всему керну в летний период связано, скорее всего, с двумя факторами: с поступлением с водосбора аллохтонного материала в поверхностный горизонт отложений и с его переходом из растворенного состояния в коллоидное,

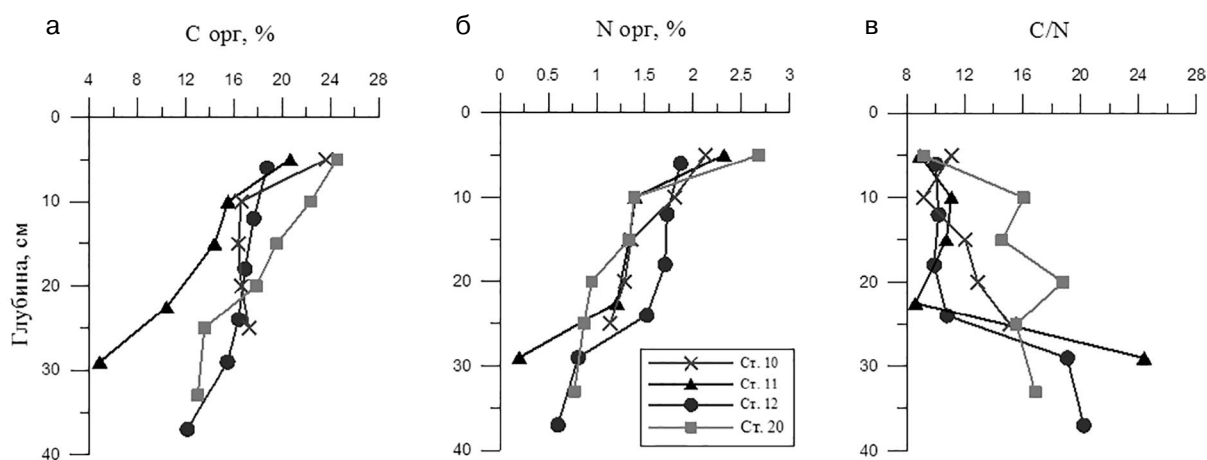


Рис. 2. Содержание органического углерода (а), азота (б) и соотношение C/N (в) в донных отложениях озер Нижнее (ст. 10, 11, 12) и Верхнее (ст. 20)

Fig. 2. Organic carbon (a), nitrogen (б) and C/N ratio (в) in bottom sediments of Lakes Nizhneye (stations no. 10, 11, 12) and Verkhneye (station no. 20)

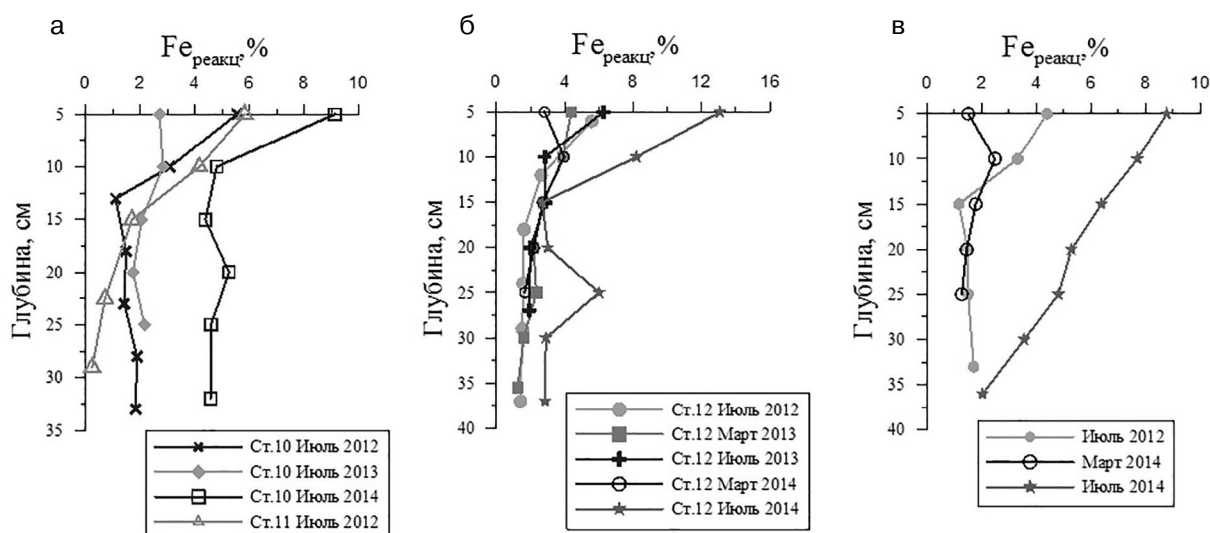


Рис. 3. Содержание реакционноспособного железа в донных отложениях озер Нижнее – ст. 10 и 11 (а), ст. 12 (б) и Верхнее (в)

Fig. 3. Content of reactive iron in bottom sediments of Lake Nizhneye (a) at stations no. 10 and 11, (б) Lake Nizhneye at station no. 12, and Lake Verkhneye (в)

а далее в твердую фазу осадка в результате окислительных процессов в период открытой воды.

В донных отложениях оз. Нижнее сера представлена преимущественно восстановленными формами, составляющими в сумме 62 % от ее общего содержания. Общее содержание соединений восстановленной серы ($\Sigma \text{SH}_2\text{S}$) представляет собой сумму продуктов трансформации бактериального сероводорода в ДО, куда входят кислоторастворимые сульфиды (S^{2-}), элементная (S^0) и пиритная сера ($\text{S}_{\text{пирит}}$), также сера в составе органических соединений ($\text{S}_{\text{орг}}$) [Волков, 1984]. В ДО оз. Нижнее ее среднее содержание за период исследований составляло 0,18 % (при объеме выборки $n = 53$). Для сравнения средние значения $\Sigma \text{SH}_2\text{S}$ в осадках озер Кенозерского национального парка: Вильно (0,21 %) < Саргозеро (0,28 %) < Масельгское мелководные участки (0,32 %) < Масельгское глубоководные участки (0,38 %) [Титова, Кокрятская, 2018]; Ротковецких озер: Святое глубоководная станция (0,23 %) < Святое мелководная станция (0,41 %) < Назаровское (1,68 %) < Белое (2,90 %) [Титова и др., 2017, 2019]; озера Байкал – от 0,01 до 0,15 % [Лазо, 1980]. Таким образом, уровень содержания восстановленной серы в озере Нижнее можно оценить как невысокий.

Распределение восстановленной серы в донных отложениях оз. Нижнее в 2012–2014 гг. представлено на рис. 4. Минимальное значение $\Sigma \text{SH}_2\text{S}$ за все время исследований составляло 0,02 %, максимальное – 1,12 %, при интервале преимущественных концентраций

от 0,09 до 0,22 %. Рассматривая изменение параметра в сезонном аспекте, стоит отметить, что в период зимней межени в донных отложениях оз. Нижнее накапливалось восстановленной серы в среднем 0,20 %, что составляет 70 % от общего количества серы в ДО. Летом содержание $\Sigma \text{SH}_2\text{S}$ несколько меньше – 0,17 % (60 % от $\Sigma \text{SH}_2\text{S}$).

Выявлены различия в накоплении восстановленной серы в разных частях акватории оз. Нижнее. В осадках ст. 10, расположенной в северной части озера, среднее содержание $\Sigma \text{SH}_2\text{S}$ составляло 0,16 % (от 0,06 до 0,26 %). В осадках ст. 11 (центральная часть водоема) ее количество существенно ниже – 0,06 %. Наиболее активно процесс сульфатредукции протекал в ДО ст. 12, расположенной в южной, более широкой и открытой части водоема, где среднее содержание соединений восстановленной серы составляло 0,21 %, изменялось преимущественно в интервале от 0,10 до 0,23 %. На этой же станции отмечено и максимальное (за время проведения исследований) значение показателя 1,12 %. Возможно, интенсификация процесса является отражением большего прогрева эпилимниона на этом участке из-за его открытости (наиболее широкая часть озера, практически не закрыта деревьями по берегам) – так, по данным для июля 2014 г. температура воды на ст. 12 на глубине 2 м составляла 21,8 °С, при этом на ст. 10 – всего 15,3 °С, в то время как на ст. 10 на этом же горизонте вода была менее прогрета – от 18,3 до 15,3 °С [Кокрятская и др., 2023].

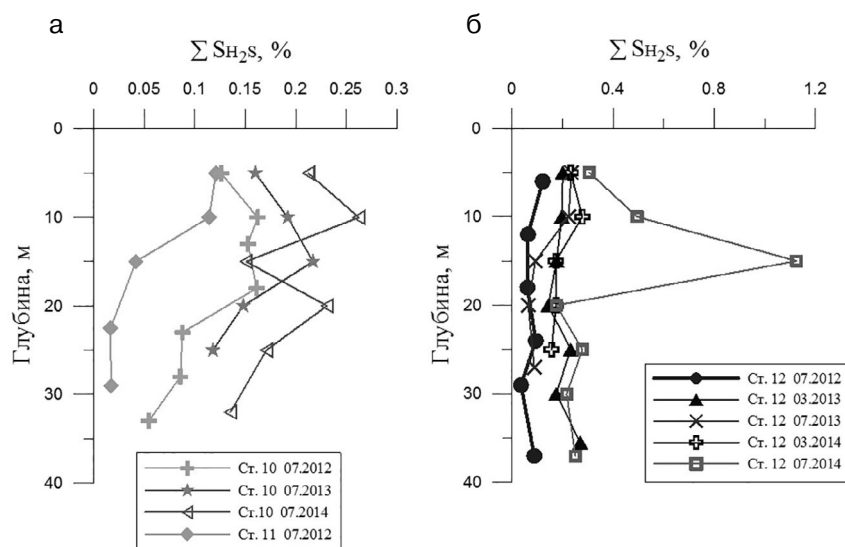


Рис. 4. Распределение общего содержания восстановленной серы в донных отложениях озера Нижнее в 2012–2014 гг.: а) ст. 10 и 11; б) ст. 12

Fig. 4. Distribution of the total content of reduced sulfur in bottom sediments of Lake Nizhneye in 2012–2014: а) stations no. 10 and 11, б) station no. 12

Исходя из полученных данных, можно заключить, что наиболее активно восстановительные процессы протекают именно на ст. 12, для которой более детально рассмотрим распределение отдельных форм восстановленной серы, составляющих ΣSH_2S . Так, количество кислоторастворимых сульфидов, которые образуются при взаимодействии продуцируемого в ходе сульфатредукции сероводорода с ионами металлов, в частности и главным образом с железом, составляло в среднем 0,03 %. Элементарная сера, образующаяся только в результате окисления сероводорода и поэтому являющаяся своеобразным маркером наличия его в среде, насчитывала 0,01 %. Количество пиритной серы, образующейся при взаимодействии моносulfида железа и элементарной серы, – 0,02 %. Образование органических производных серы происходит при взаимодействии элементарной серы (или сероводорода) с продуктами процесса метаморфизма органического вещества. Такое взаимодействие доказано результатами химических и изотопных исследований [Волков, 1984]. Кроме того, сера в составе органических веществ присутствует в живых организмах, например, в составе аминокислот. В ходе ассимиляции сульфатов в растениях образуется цистеин. Эта белковая аминокислота является предшественником для синтеза метионина и глутатиона. Последний выступает для растений в качестве источника органической небелковой серы и является важной

формой восстановленной серы [Волков, 1984]. Отделить эту биогенную серу от образующейся в ходе диагенетических преобразований при проведении аналитического определения не представляется возможным, поэтому речь идет о сумме указанных составляющих органической серы [Fakhraee et al., 2017; Rasigraf et al., 2020; Jiang et al., 2020; Aliff et al., 2020]. Содержание этой формы серы составляло в среднем 0,15 %. Оценивая вклад указанных выше форм в их суммарное содержание, отметим доминирование органической серы, составляющей в среднем 73 % от ΣSH_2S , далее следовали сульфидные формы: $S_{\text{пирит}}$ (13,41 %) и S^{2-} (10,52 %); замыкает ряд элементарная сера – 3,5 %.

Можно отметить наличие сезонности в распределении отдельных форм в составе ΣSH_2S при близких абсолютных значениях ее концентраций – в среднем 0,18 % (при интервале концентраций от 0,14 до 0,28 %) зимой и 0,22 % (от 0,04 до 1,12 %) летом. Так, в зимний период (рис. 5, б) в составе ΣSH_2S преобладала органическая сера – 86 %, а вклад сульфидных форм составлял: S^{2-} – 3,21 % и $S_{\text{пирит}}$ – 8,38 %; элементарной – около 2 %. Однако летом (рис. 5, а, в), хотя органическая сера оставалась доминирующей формой в общем содержании восстановленной серы, ее вклад снижался более чем на 20 % (63 % от ΣSH_2S), а доля сульфидных форм существенно возрастала, составляя для S^{2-} 15 % от ΣSH_2S и $S_{\text{пирит}}$ – 16,77 %; элементарной серы – 4,6 %.

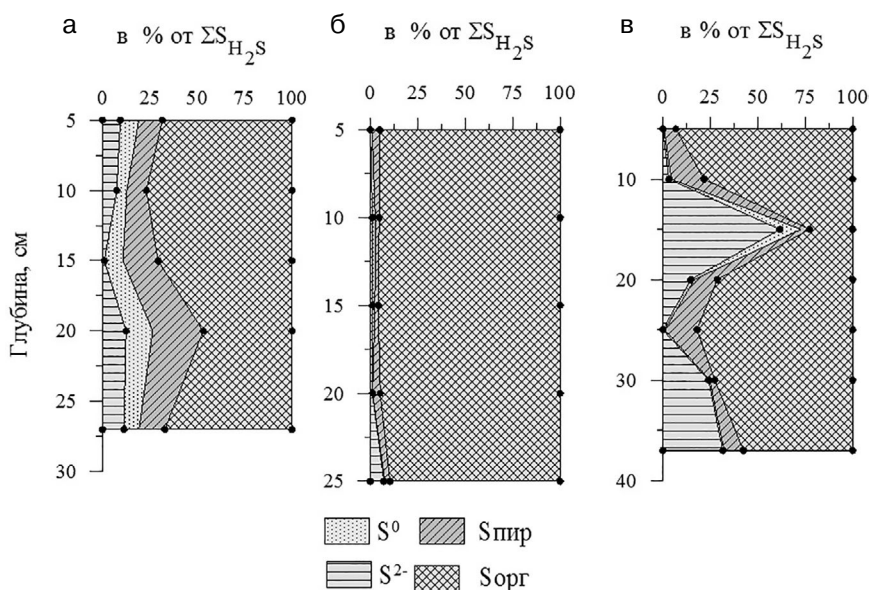


Рис. 5. Распределение форм восстановленной серы в составе их суммы в донных отложениях станции 12 озера Нижнее в 2012–2014 гг.: а) июль 2012, б) март 2014, в) июль 2014

Fig. 5. Distribution of forms of reduced sulfur in bottom sediments at station no. 12 of Lake Nizhneye in 2012–2014: а) July 2012, б) March 2014; в) July 2014

Такое сезонное перераспределение отдельных форм в составе их суммы может свидетельствовать об активизации процесса сульфатредукции в летний период, когда увеличивается поступление свежего автохтонного вещества в поверхностный слой осадков.

Анализ данных рис. 4 и 5 позволяет говорить о том, что в толще отложений процесс сульфатредукции протекает с различной интенсивностью. Так, в верхнем слое отложений (от 0 до 15 см) вклад восстановленной серы в общее ее содержание ($S_{\text{общ}}$) в ДО составлял 61 % (или 0,26 % в абсолютных концентрациях). Можно отметить, что в самом верхнем слое осадка (до 5 см) при сопоставимых значениях абсолютных величин (0,22 %) доля ΣSH_2S не превышала 43 % от $S_{\text{общ}}$. Однако ниже горизонта 15 см вклад восстановленной серы в $S_{\text{общ}}$ увеличился в среднем до 78 %, при том что по абсолютной величине оба показателя были ниже, чем в верхних слоях отложений, – 0,21 и 0,16 % соответственно. Данный факт свидетельствует о заметном сокращении количества сульфатов вследствие их расхода в ходе сульфатредукции вниз по разрезу.

В ходе исследования определена численность сульфатредуцирующих бактерий во время периода исследований [неопубл. данные]. При этом не обнаружена взаимосвязь между этим показателем и концентрациями соединений восстановленной серы.

Стоит отметить, что в июле 2014 г. в осадках ст. 12 установлено максимальное накопление восстановленной серы – 1,12 % (рис. 4, б), при том что определяющий вклад в ее состав – до 50 % и более от ΣSH_2S – вносили сульфидные формы (рис. 5, в). Анализируя распределение ΣSH_2S (рис. 6), можно отметить, что максимуму ΣSH_2S на глубине от 10 до 15 см предшествовали максимумы в содержании сульфатов (0,72 %) и $C_{\text{орг}}$ (15,80 %) в вышележащем слое ДО. В нижележащем слое значение обоих показателей резко снижалось, составляя для сульфатов всего 0,26 %, что, вероятно, свидетельствует о потреблении их микроорганизмами в процессе сульфатредукции. Об активном восстановлении сульфатов в осадках этой станции в июле 2014 г. можно судить по доминированию сульфидных форм в составе ΣSH_2S (рис. 5, в). Скорее всего, повышенное содержание сульфатов в ДО, расположенных до горизонта 20 см, обусловлено как их поступлением с водосбора, так и возможным окислением соединений восстановленной серы в периоды гомотермии. Также причиной этого выступает минерализация ОБ с образованием низкомолекулярных соединений, доступных для сульфатредуцирующих бактерий, – активизация последних уже в теплых анаэробных водах гипolimниона способствовала активному образованию сероводорода и его производных. Максимальное содержание соединений

восстановленной серы в донных отложениях оз. Нижнее на ст. 12 обнаружено на горизонте 10–15 см, а не в поверхностном горизонте. Этот факт можно связать с тем, что остаточное количество кислорода в верхних слоях препятствует накоплению сульфидных форм серы или активизации деятельности сульфатредуцирующих бактерий, а именно в указанном горизонте сложились благоприятные для микробных процессов условия (наличие необходимых для функционирования бактерий органических веществ, содержание сульфатов, строго анаэробная обстановка). Отмечены снижение содержания органической формы серы и переход ее в сульфидную составляющую (рис. 5, в). Доминирование этой формы восстановленной серы может свидетельствовать об относительно недавнем времени образования сероводорода (распределение форм в марте и июле – рис. 5, б, в) и связывании его в кислоторастворимые сульфиды, так как они неустойчивы и могут окисляться как химическим, так и микробиологическим путем (при небольшой глубине озера в период гомотермии возможно проникновение кислорода в глубь отложений), или может наблюдаться образование пирита или элементарной серы как несколько более устойчивых соединений. Также обмен материалами между восстановительными и окислительными средами может осуществляться за счет увеличения площади контакта между двумя зонами.

Это увеличение создается, например, роющей (закапывающейся) макрофауной, которая перекачивает дыхательную воду вниз в осадок, и таким образом образуются окисленные стенки тоннелей, трубок [Jorgensen, 1977].

Содержание соединений восстановленной серы в донных отложениях оз. Верхнее составляло в среднем 0,26 %, изменялось в интервале преимущественных значений от 0,09 до 0,46 % (рис. 7, а). Доминирующей среди форм восстановленной серы во все сезоны исследований была органическая составляющая, вклад которой в $\Sigma \text{SH}_2\text{S}$ составлял в среднем 85 %, изменяясь от 60 до практически 100 % (рис. 7, б–г).

Наиболее высокие значения $\Sigma \text{SH}_2\text{S}$ в отложениях озера Верхнее, так же как и для оз. Нижнее, отмечены в июле 2014 г. (рис. 7, в), когда суммарное содержание соединений восстановленной серы составляло в среднем 0,46 %, изменяясь преимущественно в интервале от 0,45 до 0,49 %. Однако в отличие от ст. 12 оз. Нижнее в осадках данного водоема главенствующую роль среди соединений восстановленной серы играла органическая сера.

Возможно, повышенные количества органической серы в летний период 2014 г. обусловлены не только протеканием процесса сульфатредукции, но и поступлением остатков водорослей, активно разросшихся в условиях аномально теплого лета 2014 г. (рис. 8).

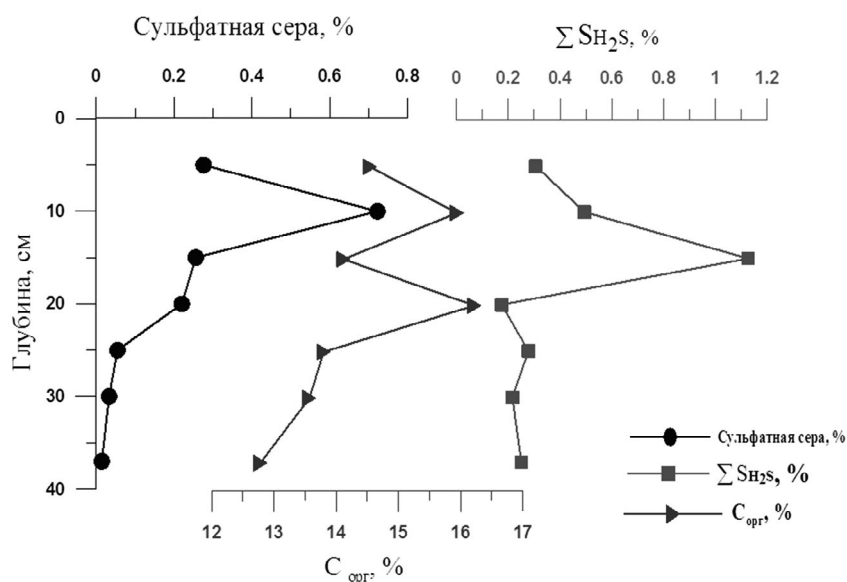


Рис. 6. Распределение сульфатной серы, органического углерода и соединений восстановленной серы в донных отложениях озера Нижнее (ст. 12), июль 2014 г.

Fig. 6. Distribution of sulphate sulfur, organic carbon and reduced sulfur compounds in bottom sediments of Lake Nizhneye (station no. 12), July 2014

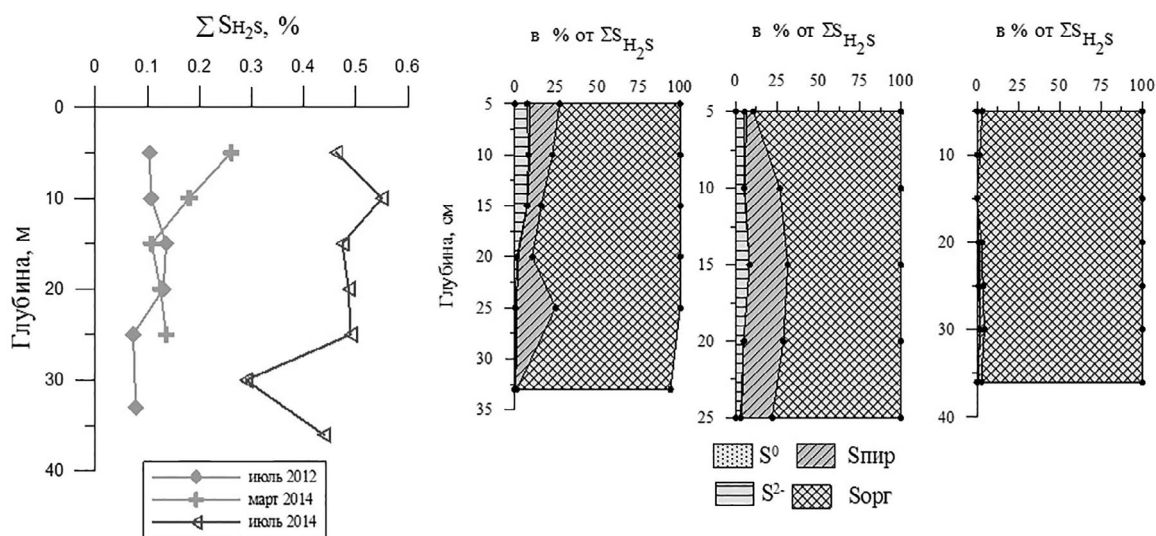


Рис. 7. Распределение общего содержания восстановленной серы (а) и соотношения форм в составе ΣSH_2S года в донных отложениях озера Верхнее (ст. 20) в 2012–2014 гг.: б) июль 2012 года; в) март и г) июль 2014

Fig. 7. Distribution of the total content (a) and of reduced sulfur in bottom sediments of Lake Verkhneye (station no. 20) in 2012–2014: б) July 2012; в) March and г) July 2014



Рис. 8. Озеро Нижнее в июле 2014 г.

Fig. 8. Lake Nizhneye, July 2014

Содержание органического вещества было соизмеримо с ранее полученными данными. Значения количества сульфатов в июле 2014 г. в среднем были выше в 4 раза (0,12 %) по сравнению с аналогичным периодом 2012 г. (0,03 %). Увеличение количеств S_{org} может быть связано с произрастанием как высшей растительности, так и водорослей, в составе органического вещества которых содержится сера. Ее количество, по нашим неопубликованным данным, в растительности оз. Верхнее может достигать 0,29 % (в расчете на сухое вещество). Для отложений оз. Верхнее, отобранных в июле 2014 г., коэффициент парной корреляции для параметров C_{org} и S_{org} составлял $r^2 = 0,80$; $p = 0,05$ и был еще выше без учета данных для нижнего горизонта отложений ($r^2 = 0,99$; $p = 0,05$); в июле 2012 г. $r^2 = 0,71$; $p = 0,05$;

для отложений оз. Нижнее того же периода $r^2 = 0,36$; $p = 0,05$.

Однако отметим, что в ходе проводимых нами исследований [Титова и др., 2017, 2019] для донных отложений Ротковецких озер (Коношский район Архангельской области, 50 км южнее изучаемой системы озер) отмечена тенденция к снижению содержания органической серы в летний период по сравнению с зимним, что связано, скорее всего, с минерализацией ОВ.

Не выявлено значимой корреляции между содержанием в осадках озер Нижнее и Верхнее как восстановленной, так и общей серы с количеством органического вещества (в пересчете на органический углерод), что можно объяснить его расходом на другие процессы в донных отложениях и пополнением количества

сульфатов в ходе окисления восстановленной серы без участия ОВ.

На основании балансовых уравнений расхода органического вещества [Страхов, 1976], согласно которым на образование 1 % $\Sigma\text{SH}_2\text{S}$ требуется 0,75 % $\text{C}_{\text{орг}}$, а на восстановление 1 % Fe(III) 0,05 % $\text{C}_{\text{орг}}$, получены данные по расходу ОВ на восстановление серы и железа в донных осадках озер Нижнее и Верхнее. В донных отложениях оз. Нижнее расход ОВ на восстановление серы составлял в среднем 0,14 %, что в 2,3 раза больше, чем на восстановление железа. Однако если расход $\text{C}_{\text{орг}}$ на восстановление железа в толще отложений может снижаться по сравнению с поверхностными горизонтами в 3,5 раза, то затраты ОВ на восстановление серы в большинстве случаев изменяются не столь значительно. Сравнивая средние значения величины расхода ОВ на протекание сульфатредукции и количества остаточного (содержащегося в осадках на момент исследования) ОВ соответственно, можно выстроить следующий ряд для оз. Нижнее: ст. 11 (0,05 и 13,17 %) < ст. 10 (0,12 и 17,29 %) < ст. 12 (0,16 и 15,52 %). Расход $\text{C}_{\text{орг}}$ на восстановление серы по сезонам (на примере ст. 12) составлял в среднем 0,15 % в марте и 0,17 % в июле. Сравнивая изменение этого показателя для летнего периода по годам, получаем, что затраты ОВ для ст. 10 были в 2012 г. – 0,09 %, в 2013 г. – 0,13 %, в 2014 г. – 0,15 %; для ст. 12 они составили – 0,06; 0,11 и 0,30 % соответственно (максимально 0,84 %).

Расход органического углерода на восстановление серы в донных отложениях оз. Верхнее в июле 2014 г. превышает в несколько раз эту величину для других периодов исследования. Без учета данных лета 2014 г. средний расход ОВ на образование соединений восстановленной серы составлял 0,09 %, что в 1,5 раза ниже, чем для донных отложений озера Нижнее и в 3 раза выше, чем расход органического углерода на восстановление железа.

Заключение

В донных отложениях системы озер Верхнее – Нижнее восстановленная сера преобладает в общем содержании серы. Концентрации соединений $\Sigma\text{SH}_2\text{S}$ в период исследования (2012–2014 гг.) для оз. Нижнее составляли 0,18 %, для оз. Верхнее – 0,12 %. Сравнивая общее содержание восстановленной серы в озере Нижнее с ранее полученными авторами данными по озерам таежной зоны, можно рассматривать их как невысокие. Основной вклад среди этих соединений серы в осадках оз. Нижнее вносит органическая составляющая – в среднем

72,57 % от $\Sigma\text{SH}_2\text{S}$, далее следуют сульфидные формы – 23,93 % (в том числе $\text{S}_{\text{пирит}}$ – 13,41 % и сера кислоторастворимых сульфидов – 10,52 %) и элементная сера – 3,50 %; для оз. Верхнее – 84,73 и 14,59 (10,57 и 4,02 %) соответственно, элементная сера практически отсутствовала. Повышенные значения содержания $\text{S}_{\text{орг}}$ в донных отложениях связаны со значительным вкладом в эту величину серы органических веществ прибрежной и водной растительности.

На основании данных по распределению в донных отложениях сульфатной серы, а также соединений восстановленной серы и соотношению форм в составе $\Sigma\text{SH}_2\text{S}$ показано, что в южной части оз. Нижнее (наиболее открытой) с самыми прогретыми водами процесс сульфатредукции протекает наиболее активно по сравнению с другими частями акватории водоема. Наиболее выражено эта тенденция проявилась в 2014 г.

Отмечено сезонное изменение интенсивности восстановительных процессов в воде и донных отложениях исследованных озер. Более активно они протекают в летний период в оз. Нижнее, а в оз. Верхнее – в зимний. Среднее содержание соединений восстановленной серы в отложениях оз. Нижнее в марте составляло 0,18 % (от 0,14 до 0,28 %), летом – 0,22 % (от 0,04 до 1,12 %) с заметным увеличением доли сульфидных форм. В оз. Верхнее $\Sigma\text{SH}_2\text{S}$ в осадках в среднем насчитывала 0,16 %, а летом – 0,10 % с явно выраженным преобладанием органической составляющей в оба сезона.

Установлено, что в донных осадках оз. Нижнее расход органического вещества на восстановление серы составляет в среднем 0,14 %, что более чем в 2 раза превышает его расход на восстановление Fe(III). При этом затраты $\text{C}_{\text{орг}}$ на последний процесс снижаются в несколько раз вниз по разрезу, а восстановление серы требует примерно одинакового количества органических соединений.

Для донных отложений оз. Верхнее средний расход ОВ на образование соединений восстановленной серы составлял 0,09 %, что в 1,5 раза ниже, чем для донных отложений оз. Нижнее, и в 3 раза выше, чем расход органического углерода на восстановление железа.

Результаты исследований процесса сульфатредукции в донных отложениях системы озер Нижнее – Верхнее свидетельствуют о том, что эвтрофирование оз. Нижнее, обусловленное антропогенным воздействием со стороны пгт. Коноша, приводит к более активному протеканию процесса сульфатредукции по сравнению с оз. Верхним. Это выражается

в увеличении содержания соединений именно восстановленной серы в донных осадках, возрастании доли сульфидных форм в их составе. Таким образом, содержание и распределение форм серы можно рассматривать как маркеры антропогенного воздействия.

Авторы благодарят Р. Б. Ивахнову за определение органического углерода и азота в донных отложениях.

Литература

- Анциферова Г. А., Русова Н. И., Шевырев С. Л., Нкурунзиза Р. М., Бурканова О. А., Борисова Л. Е. Трансформация природных водоемов как эталон состояния водных экосистем особо охраняемых и антропогенно-нагруженных территорий // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. География. Геоэкология. 2020. № 4. С. 53–60. doi: 10.17308/geo.2020.4/3065
- Белкина Н. А. Роль донных отложений в процессах трансформации органического вещества и биогенных элементов в озерных экосистемах // Водные проблемы Севера и пути их решения // Труды Карельского научного центра РАН. 2011. № 4. С. 35–42.
- Булаев А. Г. Влияние органического источника углерода на биоокисление пирита умеренно-термофильными ацидофильными микроорганизмами // Микробиология. 2020. Т. 89, № 3. С. 315–323. doi: 10.31857/S0026365620030155
- Волков И. И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.
- 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.
- Волков И. И., Соколов В. С., Фомина Л. С. Реакционноспособные формы элементов в осадках трансокеанского профиля // Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (трансоеанский профиль). М.: Наука, 1980. С. 6–21.
- Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека / Под ред. акад. Г. К. Скрябина. М.: Наука, 1983. 422 с.
- Кокрятская Н. М., Волков И. И., Демидова Т. П., Мурзина Т. С. Соединения серы и реакционноспособное железо в донных осадках устья Северной Двины // Актуальные проблемы океанологии. М.: Наука, 2003. С. 475–494.
- Кокрятская Н. М., Титова К. В., Жибарева Т. А. Распределение гидрохимических показателей в озере Нижнее (Архангельская область) // Международный научно-исследовательский журнал. 2023. № 12(138). С. 1–11. doi: 10.23670/IRJ.2023.138.145
- Кревш А., Кучинскене А. Микробная деструкция органического вещества в донных осадках малых озер урбанизированного ландшафта (Литва) // Микробиология. 2012. Т. 81, № 4. С. 517–523.
- Кревш А., Кучинскене А., Пашкаускас Р. Микробиологическая деструкция органического вещества в донных осадках озер Литвы // Микробиология. 2006. Т. 75, № 2. С. 257–263.
- Кузнецов С. И. Роль микроорганизмов в круговороте веществ в озерах. М.: АН СССР, 1952. 300 с.
- Лазо Ф. И. Геохимия серы в донных отложениях озера Байкал // Геохимия. 1980. № 1. С. 109–115.
- Остроумов Э. А. О формах соединений серы в отложениях Черного моря // Труды Ин-та океанологии АН СССР. 1953. Т. 7. С. 70–90.
- Розанов А. Г., Волков И. И., Кокрятская Н. М., Юдин М. В. Марганец и железо в Белом море: осадконакопление и диагенез // Литология и полезные ископаемые. 2006. № 5. С. 539–558.
- Розанов А. Г., Волков И. И., Соколов В. С. Окислительно-восстановительные процессы. Формы железа и марганца в осадках и их изменение профиля // Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (трансоеанский профиль). М.: Наука, 1980. С. 32–35.
- 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. 28–41.
- Страхов Н. М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 159 с.
- Титова К. В., Кокрятская Н. М. Соединения серы в озерах на территории Кенозерского национального парка (Каргопольский район, Архангельская область) // Вопросы естествознания. Науки о Земле. 2018. № 4(18). С. 67–74.
- Титова К. В., Кокрятская Н. М. Сульфатредукция в донных отложениях озера Святое (юг Архангельской области) // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2014. № 1(84). С. 52–56.
- Титова К. В., Кокрятская Н. М., Жибарева Т. А., Захарова Е. Е. Особенности сульфатредукции и накопления соединений восстановленной серы в пресноводном неглубоком озере Назаровское (Архангельская область) // Принципы экологии. 2019. Т. 8, № 4. С. 69–80. doi: 10.15393/j1.art.2019.8722
- Титова К. В., Кокрятская Н. М., Жибарева Т. А. Процесс сульфатредукции в пресноводных озерах (Белое, Нижнее, Святое) Коношского района Архангельской области // Вестник Московского государственного областного университета. Сер. Естественные науки. 2017. № 4. С. 123–134. doi: 10.18384/2310-7189-2017-4-123-134
- Титова К. В., Кокрятская Н. М., Жибарева Т. А. Сульфатредукция в воде и донных отложениях озера Белое (Архангельская область) // Труды Карельского научного центра РАН. 2025. № 2. С. 51–61. doi: 10.17076/lim1974
- Фруммин Г. Т., Гильдеева И. М. Эвтрофирование водоемов – глобальная экологическая проблема // Экологическая химия. 2013. № 22(4). С. 191–197.
- Aliff M. N., Reavie E. D., Post S. P., Zanko L. M. Anthropocene geochemistry of metals in sediment cores from the Laurentian Great Lakes // PeerJ. 2020. Vol. 6. Art. 9034. doi: 10.7717/peerj.9034
- Berner R. A. Sedimentary pyrite formation // Am. J. Sci. 1970. Vol. 268. P. 1–23. doi: 10.2475/ajs.268.1.1
- Canfield D. E. Reactive iron in marine sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. Vol. 53. P. 619–632. doi: 10.1016/0016-7037(89)90005-7

Fakhraee M., Li J., Katsev S. Significant role of organic sulfur in supporting sedimentary sulfate reduction in low-sulfate environments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2017. Vol. 213. P. 502–516. doi: 10.1016/j.gca.2017.07.021

Heredia C., Guedron S., Point D., Perrot V., Campillo S., Verin C., Espinoza M. E., Fernandez P., Duvig C., Achá D. Anthropogenic eutrophication of Lake Titicaca (Bolivia). Revealed by carbon and nitrogen stable isotopes fingerprinting // *Sci. Total Environ.* 2022. Vol. 845. Art. 157286. doi: 10.2139/ssrn.4075852

Holmer M., Storkholm P. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review // *Freshwater Biology*. 2001. Vol. 46, no. 4. P. 431–451.

Jiang M., Sheng Ya., Liua Q., Wang W., Liu X. Conversion mechanisms between organic sulfur and inorganic sulfur in surface sediments in coastal rivers // *Sci. Total Environ.* 2020. Vol. 752. Art. 141829. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141829

Jorgensen B. B. Bacterial sulfate reduction within reduced microniches of oxidized marine sediments // *Mar. Biol.* 1977. Vol. 41. P. 7–17.

La W., Han X., Liu C. Q., Ding H., Liu M., Sun F., Li S., Lang Y. Sulfate concentrations affect sulfate reduction pathways and methane consumption in coastal wetlands // *Water Res.* 2022. Vol. 217. Art. 118441. doi: 10.1016/j.watres.2022.118441

Öztura E., Koç T. Anthropogenically-induced ecological risks in Lake Gala, Thrace, W Turkey // *Int. J. Environ. Geoinformatics*. 2023. No. 10(1). P. 16–27. doi: 10.30897/ijegeo.1181757

Pester M., Knorr K. H., Friedrich M. W., Wagner M., Loy A. Sulfate-reducing microorganisms in wetlands – fameless actors in carbon cycling and climate change // *Frontiers in Microbiology*. 2012. Vol. 3. Art. 72. doi: 10.3389/fmicb.2012.00072

Qian H., Brian J. H. Anthropogenic oligotrophication via liming: long-term phosphorus trends in acidified, limed, and neutral reference lakes in Sweden // *AMBIO*. 2014. Vol. 43. Suppl. 1. P. 104–112. doi: 10.1007/s13280-014-0573-0

Raiswell R., Canfield D. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments // *Am. J. Sci.* 1998. Vol. 298. P. 219–245. doi: 10.2475/ajs.298.3.219

Rasigraf O., van Helmond N. A. G. M., Frank J., Lenstra W. K., Matthias E., Slomp C. P., Jetten M. S. Microbial community composition and functional potential in Bothnian Sea sediments is linked to Fe and S dynamics and the quality of organic matter // *Limnol. Oceanogr.* 2020. Vol. 65. P. 113–133. doi: 10.1002/lno.11371

Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Anal. Chem.* 1979. Vol. 51, no. 7. P. 844–851. doi: 10.1021/AC50043A017

Urban N. R., Brezonik P. L., Baker L. A., Sherman L. A. Sulfate reduction and diffusion in sediments of Little Rock Lake, Wisconsin // *Limnol. Oceanogr.* 1994. Vol. 39, no. 4. P. 797–815.

Vandel E., Koff T. Anthropogenically induced changes in the sedimentation processes in the littoral zone of Lake Verevi, South Estonia // *Estonian J. Ecol.* 2011. Vol. 60, no. 3. P. 167–182. doi: 10.3176/eco.2011.3.01

References

Aliff M. N., Reavie E. D., Post S. P., Zanko L. M. Anthropocene geochemistry of metals in sediment cores from the Laurentian Great Lakes. *PeerJ*. 2020;6:9034. doi: 10.7717/peerj.9034

Antsiferova G. A., Rusova N. I., Shevyrev S. L., Nkurunziza R. M., Burkanova O. A., Borisova L. E. Transformation of natural water bodies as a standard for the state of aquatic ecosystems of specially protected and anthropogenically loaded territories. *Vestnik Voronezhskogo gos. universiteta. Ser. Geografiya. Geoekologiya = Bulletin of Voronezh State University. Ser. Geography. Geoecology*. 2020;4:53–60. (In Russ.). doi: 10.17308/geo.2020.4/3065

Belkina N. A. Role of sediments in the processes of transformation of organic matter and nutrients in lake ecosystems. *Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra RAN. Vodnyye problemy Severa i puti ikh resheniya = Transactions of the Karelian Research Centre RAS. Water problems of the North and ways of their solution*. 2011;4:35–42. (In Russ.)

Berner R. A. Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.* 1970;268:1–23. doi: 10.2475/ajs.268.1.1

Bulaev A. G. Effect of organic carbon source on pyrite biooxidation by moderately thermophilic acidophilic microorganisms. *Microbiology*. 2020;89(3):301–308. doi: 10.1134/S0026261720030145

Canfield D. E. Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1989;53:619–632. doi: 10.1016/0016-7037(89)90005-7

Fakhraee M., Li J., Katsev S. Significant role of organic sulfur in supporting sedimentary sulfate reduction in low-sulfate environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2017;213:502–516. doi: 10.1016/j.gca.2017.07.021

Frumin G. T., Gil'deeva I. M. Eutrophication of water bodies – a global environmental problem. *Ehko-logicheskaya khimiya = Environmental Chemistry*. 2013;22(4):191–197. (In Russ.)

Heredia C., Guedron S., Point D., Perrot V., Campillo S., Verin C., Espinoza M. E., Fernandez P., Duvig C., Achá D. Anthropogenic eutrophication of Lake Titicaca (Bolivia). Revealed by carbon and nitrogen stable isotopes fingerprinting. *Sci. Total Environ.* 2022;845:157286. doi: 10.2139/ssrn.4075852

Holmer M., Storkholm P. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review. *Freshwat. Biol.* 2001;46(4):431–451.

Jiang M., Sheng Ya., Liua Q., Wang W., Liu X. Conversion mechanisms between organic sulfur and inorganic sulfur in surface sediments in coastal rivers. *Sci. Total Environ.* 2020;752:141829. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141829

Jorgensen B. B. Bacterial sulfate reduction within reduced microniches of oxidized marine sediments. *Mar. Biol.* 1977;41:7–17.

Kokryatskaya N. M., Titova K. V., Zhibareva T. A. Distribution of hydrochemical parameters in Lake Nizhnee (Arkhangelsk Region). *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal = Int. Research Journal*. 2023;12(138):1–11. (In Russ.). doi: 10.23670/IRJ.2023.138.145

- Kokryatskaya N. M., Volkov I. I., Demidova T. P., Murzina T. S. Sulfur compounds and reactive iron in bottom sediments of the Northern Dvina mouth. *Aktual'nye problemy okeanologii = Topical Issues of Oceanology*. Moscow: Nauka; 2003. P. 475–494. (In Russ.)
- Krevsh A., Kuchinskiene A. Microbial destruction of organic matter in bottom sediments of small lakes of urbanized landscape (Lithuania). *Mikrobiologiya = Microbiology*. 2012;81(4):517–523. (In Russ.)
- Krevsh A., Kuchinskiene A., Paškauskas R. Microbiological destruction of organic matter in bottom sediments of lakes in Lithuania. *Mikrobiologiya = Microbiology*. 2006;75(2):257–263. (In Russ.)
- Kuznetsov S. I. The role of microorganisms in the circulation of substances in lakes. Moscow: AN SSSR; 1952. 300 p. (In Russ.)
- La W., Han X., Liu C. Q., Ding H., Liu M., Sun F., Li S., Lang Y. Sulfate concentrations affect sulfate reduction pathways and methane consumption in coastal wetlands. *Water Res.* 2022;217:118441. doi: 10.1016/j.watres.2022.118441
- Lazo F. I. Geochemistry of sulfur in bottom sediments of Lake Baikal. *Geokhimiya = Geochemistry*. 1980;1:109–115. (In Russ.)
- Ostroumov E. A. On the forms of sulfur compounds in the sediments of the Black Sea. *Trudy Instituta okeanologii AN SSSR = Proceed. of the Institute of Oceanology of the USSR Academy of Sciences*. 1953;7:70–90. (In Russ.)
- Öztura E., Koç T. Anthropogenically-induced ecological risks in Lake Gala, Thrace, W Turkey. *Int. J. Environ. Geoinformatics*. 2023;10(1):16–27. doi: 10.30897/ijgeo.1181757
- Pester M., Knorr K. H., Friedrich M. W., Wagner M., Loy A. Sulfate-reducing microorganisms in wetlands – fameless actors in carbon cycling and climate change. *Frontiers in Microbiology*. 2012;3:72. doi: 10.3389/fmicb.2012.00072
- Qian H., Brian J. H. Anthropogenic oligotrophication via liming: long-term phosphorus trends in acidified, limed, and neutral reference lakes in Sweden. *AMBIO*. 2014;43(S1):104–112. doi: 10.1007/s13280-014-0573-0
- Raiswell R., Canfield D. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *Am. J. Sci.* 1998;298:219–245. doi: 10.2475/ajs.298.3.219
- Rasigraf O., van Helmond N. A. G. M., Frank J., Lenstra W. K., Matthias E., Slomp C. P., Jetten M. S. Microbial community composition and functional potential in Bothnian Sea sediments is linked to Fe and S dynamics and the quality of organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 2020;65:113–133. doi: 10.1002/lno.11371
- Rozanov A. G., Volkov I. I., Kokryatskaya N. M., Yudin M. V. Manganese and iron in the White Sea: sedimentation and diagenesis. *Litologiya i poleznyye iskopayemye = Lithology and Minerals*. 2006;5:539–558. (In Russ.)
- Rozanov A. G., Volkov I. I., Sokolov V. S. Oxidation-reduction processes. Forms of iron and manganese in sediments and their profile changes. *Geokhimiya diagenеза осадков Тихого океана (transoceanskii profil') = Geochemistry of diagenesis of Pacific Ocean sediments (transoceanic profile)*. Moscow: Nauka; 1980. P. 32–35. (In Russ.)
- Skryabin G. K. (ed.). Global biogeochemical cycle of sulfur and the impact of human activity on it. Moscow: Nauka; 1983. 422 p. (In Russ.)
- Sokolov V. S. Determination of reactive forms of iron and manganese in marine sediments. *Khimicheskii analiz morskikh осадков = Chemical analysis of marine sediments*. Moscow: Nauka; 1980. P. 28–41. (In Russ.)
- Strakhov N. M. Problems of geochemistry of modern oceanic lithogenesis. Moscow: Nauka; 1976. 159 p. (In Russ.)
- Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 1979;51(7):844–851. doi: 10.1021/AC50043A017
- Titova K. V., Kokryatskaya N. M. Sulfate reduction in bottom sediments of Lake Svyatoye (south of the Arkhangelsk Region). *Vestnik Irkutskogo gos. tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of Irkutsk State Technical University*. 2014;1(84):52–56. (In Russ.)
- Titova K. V., Kokryatskaya N. M. Sulfur compounds in lakes on the territory of the Kenozersky National Park (Kargopol District, Arkhangelsk Region). *Voprosy estestvoznaniya. Nauki o Zemle = Issues of Natural Science. Geosciences*. 2018;4(18):67–74. (In Russ.)
- Titova K. V., Kokryatskaya N. M., Zhibareva T. A. Sulfate reduction in water and sediments of Lake Beloye (Arkhangelsk Region). *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of the Karelian Research Centre RAS*. 2025;2:51–61. (In Russ.). doi: 10.17076/lim1974
- Titova K. V., Kokryatskaya N. M., Zhibareva T. A. Process of sulfate reduction in freshwater lakes (Beloye, Nizhneye, Svyatoye) of Konosh District of the Arkhangelsk Region. *Vestnik Moskovskogo gos. oblastnogo universiteta. Ser. Estestvennye nauki = Bulletin of Moscow Region State University. Natural Sciences*. 2017;4:123–134. (In Russ.). doi: 10.18384/2310-7189-2017-4-123-134
- Titova K. V., Kokryatskaya N. M., Zhibareva T. A., Zakharova E. E. Features of sulfate reduction and accumulation of reduced sulfur compounds in the freshwater shallow Lake Nazarovskoye (Arkhangelsk Region). *Printsipy ekologiy = Principles of Ecology*. 2019;8(4):69–80. (In Russ.). doi: 10.15393/j1.art.2019.8722
- Urban N. R., Brezonik P. L., Baker L. A., Sherman L. A. Sulfate reduction and diffusion in sediments of Little Rock Lake, Wisconsin. *Limnol. Oceanogr.* 1994;39(4):797–815.
- Vandel E., Koff T. Anthropogenically induced changes in the sedimentation processes in the littoral zone of Lake Verevi, South Estonia. *Estonian J. Ecol.* 2011;60(3):167–182. doi: 10.3176/eco.2011.3.01
- Volkov I. I. Geochemistry of sulfur in ocean sediments. Moscow: Nauka; 1984. 272 p. (In Russ.)
- Volkov I. I., Sokolov V. S., Fomina L. S. Reactive forms of elements in sediments of the transoceanic profile. *Geokhimiya diagenеза осадков Тихого океана (transoceanskii profil') = Geochemistry of diagenesis of Pacific Ocean sediments (transoceanic profile)*. Moscow: Nauka; 1980. P. 6–21. (In Russ.)
- Volkov I. I., Zhabina N. N. Methods for determining various sulfur compounds in marine sediments. *Khimicheskii analiz morskikh осадков = Chemical analysis of marine sediments*. Moscow: Nauka; 1980. P. 5–27. (In Russ.)

Поступила в редакцию / received: 02.02.2026; принята к публикации / accepted: 28.05.2026.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов / The authors declare no conflict of interest.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Титова Ксения Владимировна

канд. геогр. наук, старший научный сотрудник
лаборатории экоаналитических исследований

e-mail: ksyu_sev@mail.ru

Кокрятская Наталья Михайловна

канд. геол.-мин. наук, заведующая лабораторией
экоаналитических исследований

e-mail: nkokr@yandex.ru

Жибарева Татьяна Александровна

младший научный сотрудник лаборатории
экоаналитических исследований

e-mail: ostrivok.vi_nt@mail.ru

CONTRIBUTORS:

Titova, Ksenia

Cand. Sci. (Geog.), Senior Researcher

Kokryatskaya, Natalia

Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Head of Laboratory

Zhibareva, Tatiana

Junior Researcher