

Reduced sulfur compounds in the bottom sediments of meromictic lakes

Short communication

LIMNOLOGY
FRESHWATER
BIOLOGY

Losyuk G.N.*, Kokryatskaya N.M., Vakhrameeva E.A., Popov S.S.

N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 20 Nikolsky Avenue, Arkhangelsk, 163020, Russian Federation

ABSTRACT. This paper presents data on the content of reduced sulfur compounds in the bottom sediments of two meromictic reservoirs: Mogilnoe Lake (Barents Sea) and Lake Trekhtsvetnoe (White Sea). A distinctive feature of both reservoirs is the high content of hydrogen sulfide in the anaerobic monimolimnion. The total content of reduced sulfur compounds, characterized by the ΣS_{H_2S} parameter, averaged 0.500% for Mogilnoe Lake and 0.994% for Lake Trekhtsvetnoe. The main form of sulfur for both lakes was pyrite (more than 60% for Mogilnoe Lake and up to 80% for Lake Trekhtsvetnoe). Significant amounts of sulfur associated with organic matter were noted in the surface layers. The contents of acid-soluble monosulfides and elemental sulfur were not significantly different (no more than 10% of ΣS_{H_2S}). This distribution of forms in the composition of ΣS_{H_2S} makes the bottom sediments of the studied lakes similar to sea sediments. The high level of accumulation of reduced sulfur compounds in sediments is due to their provision of a sufficient amount of organic matter, which comes mainly from the chemocline zone.

Keywords: Meromictic reservoir, bottom sediments, stratification, hydrogen sulfide, reduced sulfur compounds

For citation: Losyuk G.N., Kokryatskaya N.M., Vakhrameeva E.A., Popov S.S. Reduced sulfur compounds in the bottom sediments of meromictic lakes // Limnology and Freshwater Biology. 2024. - № 4. - P. 493-498. DOI: 10.31951/2658-3518-2024-A-4-493

1. Introduction

Meromictic reservoirs are characterized by unique hydrological and hydrochemical structures. The water column of such lakes is a multilayer structure consisting of a mixed aerobic mixture followed by a chemo-, halo- and thermocline mixture, and below is an anaerobic layer with a high content of hydrogen sulfide, which is formed due to the intensive process of bacterial reduction of sulfates. This process also occurs in bottom sediments (BSs). The purpose of this study was to compare the content of reduced sulfur compounds, a geochemical parameter of the sulfate reduction process, in the sediments of two meromictic lakes located in the European Far North basin of two different Arctic seas, the White and Barents Seas.

One of these lakes is Mogilnoe Lake, which is located on Kildin Island in the Barents Sea and is a unique hydrological natural monument of federal significance. It is the remnant of a sea bay, separated from the sea approximately one and a half thousand years ago by a stone bridge, but still maintains an underground

connection with the sea. Mogilnoe Lake has the longest history of study among the meromictic lakes of Russia, at almost 140 years. The most famous endemic of this relict lake is Kildin cod. The average depth of the lake is approximately 7 m (the maximum depth is 16 m). This research confirmed the development of negative trends in the lake's ecosystem, namely, an increase in the maximum concentrations of hydrogen sulfide in the bottom horizons to 210 mg/l, as well as an increase in the boundaries of its distribution in the water column.

Lake Trekhtsvetnoye is a reservoir located at the meromictic stage of separation from Kandalaksha Bay in the White Sea. The maximum depth of the lake is 7.5 m; its distinctive feature is the presence of a bright green layer 15-20 cm thick, located above the chemocline, formed by the massive development of anoxygenic phototrophic green-colored sulfur bacteria. The lake shows the accumulation of large concentrations of hydrogen sulfide in the bottom layers — up to 600 mg/l (Losyuk et al., 2021).

In BS, the formation of hydrogen sulfide as a result of the sulfate reduction process is accompanied

*Corresponding author.

E-mail address: glosyuk@yandex.ru (G.N. Losyuk)

Received: June 10, 2024; **Accepted:** July 01, 2024;

Available online: August 26, 2024

© Author(s) 2024. This work is distributed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License.



by the formation of various organic and inorganic compounds of reduced sulfur, the total content of which is usually characterized by the parameter “sum of bacterial hydrogen sulfide derivatives (ΣS_{H_2S})”. It contains sulfur from acid-soluble sulfides, pyrite, and elemental and organic forms.

2. Materials and methods

Bottom sediment samples were taken in March and June 2019. The sampling was carried out using an Aquatic Research Instruments (USA) direct-flow soil impact tube with an internal diameter of 50 mm, a length of 60 cm, and a sampling discreteness of 5 cm. Immediately after sampling, the sediment samples were placed in plastic bags, from which the air was squeezed to prevent oxidation. The analysis of the contents of oxidized and reduced forms of sulfur in the samples was carried out using the method of systematic phase analysis developed in the Laboratory of Geochemistry of the Institute of Oceanology RAS (Volkov and Zhabina, 1980).

3. Results and discussion

The sediments collected from the lakes were represented by dark brown flooded silts. The humidity of the samples was 93.6-33.2% in Mogilnoe Lake and 95.6-74.4% in the lake. Tricolor. The content of organic matter was determined on a EuroVector CHN analyser and varied from 11.3 to 1.8% for Mogilnoe Lake and from 8.6 to 5.5% for Lake Trekhtsvetnoe. In Mogilnoe Lake, a significant contribution to the composition of organic matter is made by the terrigenous component, which is confirmed by the C/N parameter, which is equal to 10.7 on average for the column; in Lake Trekhtsvetnoe, the autochthonous component predominated (C/N was on average 6.5 for the column).

In bottom sediments, as a result of the activity of sulfate-reducing bacteria under anoxic conditions, hydrogen sulfide is formed, which is transformed into a number of reduced sulfur compounds of varying stability, namely, acid-soluble sulfur monosulfides (mainly hydrotroilite), pyrite, elemental sulfur and sulfur associated with organic matter. The content of total reduced sulfur (ΣS_{H_2S}), which is the sum of these four main forms of reduced sulfur in bottom sediments, in the sediments of Mogilnoe Lake varied from 0.252 to 1.650%, with an average amount of 0.500%. Its maximum content is confined to the surface horizons of sediments enriched in organic matter. As one descended into their thickness, its amount either decreased (at deeper-sea stations) or remained practically unchanged. In the composition of ΣS_{H_2S} , the predominant form was pyrite, which indirectly indicates the active occurrence of bacterial sulfate reduction in the sediments of Mogilnoe Lake. The content of pyrite sulfur varies from 0.03 to 1.39%, averaging 0.34% (more than 60% of the total content of all forms of reduced sulfur). The highest amounts of organic sulfur were noted in the sediments of the surface horizons, after which the amount decreased. The sulfide content varied in the range from 0.002 to

0.017%; the maximum contents are noted in the upper layers of sediments (0.009–0.017%), and in the lower horizons, its concentrations decrease by 3–4 times. Elemental sulfur, the concentration range of which varied from 0.002 to 0.016% (average value of 0.007%), was found throughout the entire studied layer of lake sediments, starting from their surface. High level of accumulation in lake sediments. The abundance of reduced sulfur compounds is due to their provision of a sufficient amount of organic matter.

The total reduced sulfur content in the sediments of Lake Trekhtsvetnoe averaged 0.994% (0.225-1.467%). The main form of reduced sulfur in the sediments was pyrite (the average content was 0.692%, with a range of 0.045-1.165%). At the same time, its share reached 60-80% in ΣS_{H_2S} . Organic sulfur, the second most stable form of accumulated reduced sulfur, had a noticeable effect only in the surface horizons of the sediments (its amount varied in the range from 0.043 to 0.180%, with an average value of 0.130%). As one moves deeper into the sediment, its amount changes slightly, but its share of the composition of ΣS_{H_2S} passively decreases with an increase in the content of other forms: the contribution in the upper horizons reaches 58% of that of ΣS_{H_2S} , and in the lower horizons, it reaches only 4-9%. The amount of intermediate forms (sulfide and elemental sulfur) in their total content is small (on average for columns 0.026% and 0.146%, respectively). This is especially true for acid-soluble sulfide sulfur, and its contribution to ΣS_{H_2S} for the entire studied Lake Trekhtsvetnoe did not exceed 3.6%. The role of elemental sulfur is more noticeable (up to 10% of ΣS_{H_2S}). The greatest accumulation of reduced sulfur compounds occurred in the sediments of the lake. Lake Trekhtsvetnoe is most likely supplied by OM, which is predominantly of autochthonous origin due to the intensive development of microbiological communities in the chemocline zone and in the lake water column (Losyuk et al., 2023).

4. Conclusion

Thus, the contents of reduced sulfur compounds in the sediments of the two meromictic lakes were analysed. In both lakes, a high level of their accumulation was noted; both similar values of the amount of ΣS_{H_2S} and similar profiles of the ratio of various forms in their sum were obtained. Namely, the predominant form for both lakes was pyrite (more than 60% for Mogilnoe Lake and up to 80% for Lake Trekhtsvetnoe). The highest amounts of organic sulfur were observed in the surface layers. The contents of sulfide forms and elemental sulfur were insignificant. All this makes the distribution profiles of the forms of reduced sulfur compounds similar to the data for marine sediments. The high level of accumulation of reduced sulfur compounds in sediments is due to their provision of a sufficient amount of organic matter accessible to microorganisms.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

References

Volkov I.I., Zhabina N.N. 1980. Methods for the determination of various sulfur compounds in marine sediments. Chemical analysis of marine sediments. Nauka, Moscow pp 5–27 (in Russian).

Losyuk G.N., Kokryatskaya N.M., Krasnova E.D. 2021. Hydrogen sulfide contamination of coastal lakes at different stages of isolation from the White Sea. *Oceanology* 61(3): 351–361. DOI: [10.1134/S0001437021020120](https://doi.org/10.1134/S0001437021020120)

Losyuk G.N., Kokryatskaya N.M., Vakhrameyeva E.A., Aliev R.A. 2023. Reduced sulfur compounds in bottom sediments of lakes at different stages of separation from Kandalaksha Bay of the White Sea (meromictic Lake Trekhtsvetnoe). *Oceanology* 63(5): 683–692. DOI: [10.1134/S0001437023050065](https://doi.org/10.1134/S0001437023050065)

Соединения восстановленной серы в донных осадках меромиктических озер



Лосюк Г.Н.*, Кокрятская Н.М., Вахрамеева Е.А., Попов С.С.

Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН, пр. Никольский, 20, Архангельск, 163020, Россия

АННОТАЦИЯ. В работе представлены данные о содержании соединений восстановленной серы в донных осадках двух меромиктических водоемах: оз. Могильное (Баренцево море) и оз. Трехцветное (Белое море). Отличительной чертой обоих водоемов является высокое содержание сероводорода в анаэробном мнимом лимнионе. Общее содержание соединений восстановленной серы, характеризующиеся параметром ΣS_{H_2S} , составляло в среднем 0.500% для оз. Могильного и 0.994% для оз. Трехцветного. Основной формой серы для обоих озер была пиритная (более 60% для оз. Могильное и до 80% для оз. Трехцветное). В поверхностных слоях были отмечены значительные количества серы, связанной с органическим веществом. Содержание серы кислоторастворимых моносulfидов и элементной серы было незначительно (не больше 10% от ΣS_{H_2S}). Данное распределение форм в составе ΣS_{H_2S} делает донные осадки исследуемых озер схожими с морскими. Высокий уровень накопления в осадках соединений восстановленной серы обусловлен обеспеченностью их достаточным количеством органического вещества, поступающего преимущественно из зоны хемоклина.

Ключевые слова: Меромиктический водоем, донные осадки, стратификация, сероводород, соединения восстановленной серы

Для цитирования: Лосюк Г.Н., Кокрятская Н.М., Вахрамеева Е.А., Попов С.С. Соединения восстановленной серы в донных осадках меромиктических озер // Limnology and Freshwater Biology. 2024. - № 4. - С. 493-498. DOI: 10.31951/2658-3518-2024-A-4-493

1. Введение

Меромиктические водоемы представляют собой объекты с уникальной гидрологической и гидрохимической структурой. Водная тоща таких озер представляет собой многослойную структуру, состоящую из перемешивающегося аэробного миксолимниона, далее идет хемо-, гало- и термо-клин и ниже располагается анаэробный слой с высоким содержанием сероводорода, который образуется за счет интенсивно протекающего процесса бактериального восстановления сульфатов. Протекает этот процесс и в донных осадках (ДО). Целью данного исследования являлось сравнить содержание соединений восстановленной серы, как геохимического параметра процесса сульфатредукции, в осадках двух меромиктических озер, расположенных на территории Европейского Крайнего Севера, но относящихся к бассейнам двух разных арктических морей: Белого и Баренцево.

Одно из таких озер это оз. Могильное, расположенное на о. Кильдин в Баренцевом море, – уникальный гидрологический памятник природы федерального значения. Оно является остатком морского залива, отделившегося от моря около полутора тысяч лет назад каменной перемычкой, но до сих пор сохраняющего подземную связь с морем. Оз. Могильное имеет самую длительную историю изучения среди меромиктических озер России почти 140 лет. Самый известный эндемик этого реликтового озера – кильдинская треска. Средняя глубина озера – около 7 м (максимальная глубина 16 м). В ходе исследований было подтверждено развитие негативных тенденций в экосистеме озера, а именно увеличение максимальных концентраций сероводорода в придонных горизонтах до 210 мг/л, а также подъема границ его распространения в водной толще.

Озеро Трехцветное – водоем, находящийся на меромиктической стадии отделения от

*Автор для переписки.

Адрес e-mail: glosyuk@yandex.ru (Г.Н. Лосюк)

Поступила: 10 июня 2024; Принята: 01 июля 2024;

Опубликована online: 26 августа 2024

© Автор(ы) 2024. Эта работа распространяется под международной лицензией Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0.



Кандалакшского залива Белого моря. Максимальная глубина озера 7.5 м, его отличительной чертой является наличие слоя ярко-зеленого цвета толщиной 15-20 см, расположенного над хемоклином, образованного массовым развитием аноксигенных фототрофных зеленоокрашенных серобактерий. В озере отмечается накопление огромных концентраций сероводорода в придонных слоях - до 600 мг/л (Лосюк и др., 2021).

В ДО появление сероводорода в результате процесса сульфатредукции сопровождается образованием разнообразных органических и неорганических соединений восстановленной серы, общее содержание которых обычно характеризуют параметром “сумма производных бактериального сероводорода (ΣS_{H_2S})”. В ее состав входит сера кислоторастворимых сульфидов, пиритная, элементная и органическая формы.

2. Материалы и методы

Пробы донных осадков были отобраны в марте и июне 2019 г. Отбор производили ударной прямоточной грунтовой трубкой Aquatic Research Instruments (США) с внутренним диаметром 50 мм, длиной 60 см, дискретность отбора проб 5 см. Пробы ДО сразу после отбора помещались в полиэтиленовые пакеты, из которых отжимался воздух для предотвращения окисления. Анализ проб на содержание окисленных и восстановленных форм серы проводили по методике систематического фазового анализа, разработанной в лаборатории геохимии Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН (Волков и Жабина, 1980).

3. Результаты и обсуждение

Отобранные в озерах осадки были представлены обводненными илами темно-коричневого цвета. Влажность проб была 93.6-33.2% в оз. Могильном и 95.6-74.4% в оз. Трехцветном. Содержание органического вещества определено на CHN-анализаторе EuroVector и варьировало от 11.3 до 1.8 % для оз. Могильное и 8.6 и 5.5% для оз. Трехцветное. В оз. Могильном в состав органического вещества значительный вклад вносит терригенная составляющая, что подтверждается параметром C/N, равным в среднем по колонке 10.7; в оз. Трехцветное преобладала автохтонная составляющая (C/N был в среднем по колонке 6.5).

В донных осадках в результате деятельности сульфатредуцирующих бактерий в бескислородных условиях идет образование сероводорода, который трансформируется в ряд различных по устойчивости соединений восстановленной серы, а именно кислоторастворимых моносulfидов серы (преимущественно гидротроилита), пирита, элементной серы и серы, связанной с органическим веществом. Содержание общей восстановленной серы (ΣS_{H_2S}), представляющей собой сумму этих четырех основных форм восстановленной серы в донных

отложениях, в осадках оз. Могильного изменялось от 0.252 до 1.650 %, при среднем количестве 0.500 %. Ее максимальное содержание приурочено к обогащенным органическим веществом поверхностным горизонтам осадков. По мере погружения в их толщу количество ее или уменьшалось (на более глубоководных станциях) или оставалось практически неизменным. В составе ΣS_{H_2S} преобладающей формой был пирит, что косвенно свидетельствует об активном протекании в отложениях о. Могильное процесса бактериальной сульфатредукции. Содержание пиритной серы изменяется от 0.03 до 1.39%, составляя в среднем 0.34% (более 60% от их суммарного содержания всех форм восстановленной серы). Наиболее высокие количества органической серы отмечены в осадках поверхностных горизонтов, затем ее количество уменьшалось. Содержание сульфидной серы изменялось в интервале значений от 0.002 до 0.017%; максимальные содержания отмечены в верхних слоях отложений (0.009–0.017%), на нижних горизонтах ее концентрации уменьшаются в 3–4 раза. Элементная сера, интервал концентраций которой изменялся от 0.002 до 0.016% (среднее значение 0.007%), обнаруживается во всей исследованной толще озерных осадков, начиная с их поверхности. Высокий уровень накопления в осадках оз. Могильное соединений восстановленной серы обусловлен обеспеченностью их достаточным количеством органического вещества.

Содержание общей восстановленной серы в осадках оз. Трехцветное составляло в среднем 0.994% (0.225-1.467%). Основной формой восстановленной серы в осадках была пиритная форма (среднее содержание составляло 0.692% при диапазоне 0.045-1.165%). При этом ее доля доходила до 60-80% в ΣS_{H_2S} . Органическая сера, вторая устойчивая форма накопления восстановленной серы, оказывала заметное влияние только в поверхностных горизонтах осадков (ее количество изменялось в интервале от 0.043 до 0.180% при среднем значении 0.130%). По мере погружения в толщу отложений ее количество изменяется незначительно, однако ее доля в составе ΣS_{H_2S} пассивно падала при увеличении содержания других форм: вклад в верхних горизонтах составлял до 58% от ΣS_{H_2S} , а в нижних уже только 4-9%. Количество промежуточных форм (сульфидной и элементной серы) в их суммарном содержании невелика (в среднем по колонке 0.026% и 0.146% соответственно). Особенно это справедливо для кислоторастворимой сульфидной серы, ее вклад в ΣS_{H_2S} для всего исследованного керна оз. Трехцветного не превышал 3.6%. Более заметна роль элементной серы (до 10% от ΣS_{H_2S}). Наиболее высокий уровень накопления соединений восстановленной серы в ДО оз. Трехцветного обеспечивается, скорее всего, поступлением ОВ, имеющим преимущественно автохтонное происхождение за счет интенсивно развивающихся микробиологических сообществ в зоне хемоклина и в толще озерной воды (Лосюк и др., 2023).

4. Заключение

Таким образом, были проанализированы осадки двух меромиктических озер на содержание соединений восстановленной серы. В обоих озерах отмечен высокий уровень их накопления, получены как близкие значения количества ΣS_{H_2S} , так и схожие профили соотношения различных форм в составе их суммы. А именно преобладающей формой для обоих озер была пиритная (более 60% для оз. Могильное и до 80% для оз. Трехцветное). В поверхностных слоях были отмечены наиболее высокие количества органической формы серы. Содержание сульфидных форм и элементной серы было незначительно. Все это делает профили распределения форм соединений восстановленной серы схожими с данными для морских осадков. Высокий уровень накопления в осадках соединений восстановленной серы обусловлен обеспеченностью их достаточным количеством доступного для микроорганизмов органического вещества.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

Волков И. И., Жабина Н. Н. 1980. Методы определения различных соединений серы в морских осадках. Химический анализ морских осадков. М.: Наука. С. 5-27.

Лосюк Г.Н., Кокрятская Н.М., Краснова Е.Д. 2021. Сероводородное заражение прибрежных озер на разных стадиях изоляции от Белого моря. *Океанология* 61(3): 401412. DOI [10.31857/S003015742102012X](https://doi.org/10.31857/S003015742102012X)

Лосюк Г.Н., Кокрятская Н.М., Вахрамеева Е.А. и др. 2023. Соединения восстановленной серы в донных осадках водоемов на разных стадиях отделения от Кандалакшского залива Белого моря (меромиктическое озеро Трехцветное). *Океанология* 63(5): 784795. DOI [10.31857/S0030157423050076](https://doi.org/10.31857/S0030157423050076)