
ОТКРЫТАЯ НАУКА

УДК 546.16:550.42(571.55)

DOI: 10.15372/KhUR2024553

EDN: RVASQ

**Биогеохимические превращения серы
в соленых озерах Забайкалья**

С. В. БОРЗЕНКО, И. А. ФЁДОРОВ, И. А. КОМОГОРЦЕВА

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
Чита, Россия**E-mail: svb_64@mail.ru*

(Поступила 02.11.2023; после доработки 16.02.2024; принята к печати 25.03.2024)

Аннотация

Исследованы биогеохимические превращения серы в соленых озерах юго-востока Забайкалья. Количественные измерения показали, что в воде и донных осадках большинства исследуемых озер присутствует сероводород. Помимо сероводорода было установлено наличие в водной толще сульфатной, тиосульфатной и элементной серы, а в донных илах – сульфатной и элементной. Определено, что элементная сера в озерах присутствует преимущественно в форме взвеси и коллоидов, а также в виде полисульфидной серы, количество которой увеличивается с ростом pH воды. По изотопным соотношениям серы в сульфат-, гидросульфид-ионах и элементной серы сделан вывод, что в рассматриваемых природных системах сера контролируется биологическими и геохимическими процессами. Одним из процессов, контролирующим поведение сульфат-ионов в озерах, является сульфатредукция, которая приводит к обогащению сульфатной серы и обеднению серы сероводорода изотопом ^{34}S . Показано, что в озерах окисление восстановленной серы протекает как при участии кислорода, железа и марганца, так и различных бактерий. Наличие дополнительного источника серы и/или отсутствие процесса сульфатредукции приводит к накоплению ^{32}S в сульфат-ионах. Обнаружено, что потери сульфат-ионов за счет их бактериального восстановления в донных осадках наиболее весомые в хлоридных и содовых озерах I и III подтипов. В сульфатных и содовых озерах II подтипа отмечен прирост сульфат-ионов.

Ключевые слова: цикл серы, сульфатные озера, сульфатредукция, окисление сульфидов, изотопы серы**ВВЕДЕНИЕ**

Сера является одним из важных видов химического сырья. Она находит широкое применение при синтезе многих продуктов (серная кислота, красители, сероуглерод и др.) и получении различных веществ и материалов (резина, целлюлоза, удобрения, лекарственные препараты и пр.). Изучение природных соединений

серы обогащает теорию органической и неорганической химии, стимулирует развитие химических технологий, а также инициирует исследование процессов преобразования вещества в окружающем нас мире. Одним из многочисленных процессов, определяющих биохимические преобразования серы, является сульфатредукция, осуществляемая сульфатредуцирующими микроорганизмами [1–3]. Сероводород (H_2S) мо-

жет образовываться также во время анаэробно-го окисления метана [4]. Независимо от того как сероводород образуется, окисляется он сложной сетью микробиологических и геохимических процессов, при этом сульфат-ион является наиболее окисленным продуктом, а пирит – преобладающим восстановленным продуктом при захоронении [5]. Элементарная сера (S^0) образуется в результате окисления сероводорода [6]. Из промежуточных соединений только элементарная сера накапливается до заметных концентраций в большинстве природных сред [7]. Известно, что элементарная сера реагирует с сероводородом, образуя полисульфиды [8]. Последние участвуют в микробном анаэробном окислении метана в сочетании с восстановлением сульфатов, а также являются промежуточными продуктами в фототрофных и хемотрофных процессах окисления сульфидов [9].

Еще одним устойчивым соединением серы в природных водоемах является тиосульфат-ион. Он образуется в результате окисления сероводорода растворенным кислородом или при химическом и бактериальном окислении пирита [10], а также в результате реакций диспропорционирования сульфитной, элементарной и полисульфидной серы [11].

Несмотря на многочисленные исследования биогеохимических превращений серы в озерах различных регионов мира, для соленых озер Забайкалья все еще остаются невыясненными вопросы, касающиеся основных процессов, определяющих поведение серы в круговороте. Не менее важной проблемой является определение генезиса сульфатных озер. В связи с этим цель данной работы заключалась в определении основных механизмов, контролирующих поведение выделенных форм серы в разных типах и подтипах соленых озер Забайкалья.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На юго-востоке Забайкальского края распространены многочисленные мелководные соленые озера. Они являются самыми северными солеными озерами семиаридной и аридной зон Центральной Азии. Все изученные соленые озера приурочены к лесостепной и степной ландшафтно-климатическим зонам и расположены в бассейнах рек Ингоды, Онона, Аргуни, а также в пределах бессточного Торейского бассейна. Физико-географические особенности региона, геологическое строение, мелкосопочный рельеф, сухой резко континентальный климат, много-

летняя и сезонная мерзлота способствуют образованию в рассматриваемом регионе многочисленных соленых озер, которые различаются по размерам, глубине, гидрохимическому режиму. Подавляющее большинство озер (72 %) относится к числу так называемых небольших водоемов с площадью акватории от 0.1 до 10.0 км². Крупные озера (более 10 км²) относительно малочисленны (4 %). При значительной вариации площадей озер общим является их относительно небольшая глубина, как правило, не превышающая первых метров от зеркала воды. Все озера бессточные. Они располагаются в замкнутых впадинах, имеющих чаще всего характер концевой бассейна, собирающего грунтовые воды.

Ранее нами было выделено три типа озер [12]. К содовым озерам отнесены водоемы с $pH \geq 9.0$, которые в свою очередь были разделены на три подтипа. К I подтипу причислены озера с преобладанием в водах анионов $HCO_3^- + CO_3^{2-}$, ко II подтипу – SO_4^{2-} и III – Cl^- . К хлоридным и сульфатным типам отнесены озера с $pH < 9.0$, в которых среди анионов преобладали соответственно Cl^- и SO_4^{2-} .

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В основу исследований положены результаты гидрогеохимического опробования озер, проведенного с 2013 по 2022 г. в летний период (июль–август). В ходе экспедиционных исследований опробовано 127 озер. Пробы воды отбирали в центральных частях озер для проведения общего химического анализа, исследования различных форм серы и ее изотопного состава. Необходимо отметить, что среди опробованных водоемов 99 % составляли мелкие озера с высотой водного столба < 0.5 м, поэтому отбор проб в водной толще проведен практически из придонного слоя воды.

Непосредственно на месте отбора проб с помощью мультипараметровых анализаторов WTW Cond 340i (Германия) и Amtast AMT03 (США) были определены быстроменяющиеся параметры среды – водородный показатель (pH), окислительно-восстановительный потенциал (Eh), содержание O_2 , температура, TDS воды (общее количество растворенных солей). Сера SO_4^{2-} определялась турбидиметрическим и титриметрическими методами. Сероводород осаждали $Zn(CH_3COO)_2$ или $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ в присутствии глицерина из 100–2000 мл воды. Элементарная сера S^0 совместно с ZnS осаждалась на фильтре с диаметром пор 0.45 мкм. В оставшийся филь-

трат добавляли в избытке Ag_2S и замораживали. До анализа фильтры с осадками хранили замороженными. Тиосульфат-ионы ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), сульфит-ионы (SO_3^{2-}) и политионат-ионы ($\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$) определялись из фильтрата после размораживания пробы в лаборатории.

Параллельно отбирали пробы верхнего слоя донных осадков, герметично их упаковывали и замораживали. В лабораторных условиях пробы центрифугировали. Далее по указанной выше схеме в иловых водах определяли Cl^- и SO_4^{2-} , H_2S и S^0 .

Методики подготовки реактивов и последовательность операций при анализе были описаны ранее в работе [13] и нами использованы без существенных изменений. Выделившийся H_2S определяли количественно спектрофотометрически (спектрофотометр Nach Lange DR 2800, США). Предел обнаружения этого метода для восстановленных форм серы составляет 0.16 мкмоль/л.

В водной толще был измерен изотопный состав серы SO_4^{2-} и H_2S , а в иловой воде – H_2S и S^0 на анализаторе Flash EA-1112 (Thermo Scientific, Германия) в конфигурации S по стандартному протоколу конвертирования серы сульфата и сульфида в SO_2 . Измерение изотопных отношений $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ проведено на масс-спектрометре MAT-253 (Thermo Scientific, Германия) в Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН (Владивосток) относительно лабораторного стандартного газа SO_2 , калиброванного по международным стандартам IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3 и NBS-127. Воспроизводимость результатов $\delta^{34}\text{S}$ составляла ± 0.1 ‰ (1 σ) как для стандартов ($n = 10$), так и для образцов. Результаты измерений $\delta^{34}\text{S}$ даны в отношении к международному стандарту VCDT. Фракционирование (ϵ) рассчитывалось по формуле $\epsilon = 1000 \cdot (\alpha - 1)$, где α – фактор фракционирования: для системы $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}$ $\alpha = (\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-}) + 1000) / (\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S}) + 1000)$; для системы $\text{S}^0 - \text{H}_2\text{S}_{\text{ил}}$ в формулу подставлялись значения $\delta^{34}\text{S}(\text{S}^0)$ вместо $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$, а для системы $\text{H}_2\text{S}_{\text{ил}} - \text{H}_2\text{S}_{\text{вода}}$ заменяли $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})_{\text{вода}}$ вместо $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$.

Для расчетов состава и количества полисульфидных ионов использовалась программа Geochemist's Workbench. Коэффициент сульфатности ($K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$) выражался через соотношение массовых концентраций ионов SO_4^{2-} и Cl^- . Результаты исследования представлены в табл. 1–4. Ввиду большого объема данных, в таблицы включены наиболее типичные для выделенного типа и подтипа озера.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Формы серы в иловых водах

Содержание H_2S , который находился преимущественно в форме HS^- (80–99 %) в иловой воде озер, варьировало в широком диапазоне значений от полного его отсутствия до 146.9 ммоль/л в оз. Доронинское. В последнем в иловой воде донных осадков зафиксировано относительно низкое значение Eh, равное –423 мВ. По всей выборке в осадках максимальная величина Eh не превышала 204 мВ и была определена в сульфатном оз. Кука-Азырга. Однако чаще в озерных илах фиксировались отрицательные значения этого показателя. По средним оценкам сульфатные озера отличались более высокой концентрацией H_2S (9390 мкмоль/л). В хлоридных озерах среднее значение концентрации H_2S составляло 2635 мкмоль/л. В содовых водоемах максимальное количество H_2S установлено в озерах I подтипа (среднее 3398 мкмоль/л). В относительно меньших концентрациях H_2S определен в содовых озерах III (1289 мкмоль/л) и II (1569 мкмоль/л) подтипов.

Концентрация наиболее окисленной формы серы в виде SO_4^{2-} в иловых водах донных осадков изменялась также в широком диапазоне от 0.05 ммоль/л в солончатом содовом I подтипа оз. Байм-Булак (2013 г.) до 587.7 ммоль/л в рассоле сульфатного оз. Шихалин-Нуур (2020 г.). Среди рассматриваемых типов и подтипов озер ранжированный ряд, выстроенный по среднему содержанию в осадках ионов SO_4^{2-} (ммоль/л), в порядке убывания можно представить в следующем виде: сульфатный → содовый II → хлоридный → содовый III → содовый I. Иначе выглядит последовательность распределения среднего значения коэффициента сульфатности ($K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$): содовый II → сульфатный → содовый I → хлоридный → содовый III.

В иловых водах помимо H_2S и SO_4^{2-} определена S^0 . Наличие последней в виде мельчайших частичек также было обнаружено на поверхности бактериальных обрастаний и непосредственно на водной глади озер Куджертай, Ходатуй, Малые и Большие Якши, Доронинское и др. Содержание S^0 изменялось от предела ее обнаружения до 16 281 мкмоль/л. Относительно высокая ее концентрация установлена в сульфатном оз. Барун-Шивертуй. В этом плане выделялись также содовые озера II подтипа Бусуту-Нур и III подтипа Шварцвское. В хлоридных и содовых I подтипа озерах ее содержание не превышало

ТАБЛИЦА 1

Ен, рН, содержание различных форм серы и изотопные соотношения серы SO_4^{2-} , S^0 и H_2S в содовых озерах I подтипа в разные годы опробования

Озеро	Год	Иловые воды										Бодная толща									
		Ен, мВ	SO_4^{2-} , ммоль/л	$K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$	H_2S , ммоль/л	S^0 , ммоль/л	$\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$, ‰	$\delta^{34}\text{S}(\text{S}^0)$, ‰	Ен, мВ	рН	SO_4^{2-} , ммоль/л	$K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$	H_2S , ммоль/л	S^0 , ммоль/л	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ммоль/л	$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$, ‰	$\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$, ‰				
Дунда-Нур	2014	-238	547	0.60	194	-	-6.0	-3.9	11	9.6	8.00	0.87	<0.16	0.59	0.40	1.3	-				
Цаган-Нур	2020	149	1.71	10.30	156	23.01	-26.8	-24.0	-30	9.5	1.68	10.11	<0.16	0.47	68.57	6.5	-				
(Урда-Агинское)																					
Кудук	2013	-243	17.96	1.62	500	2.00	-15.7	-	-62	9.6	17.65	1.59	4.66	2.22	<0.04	16.8	-11.8				
	2019	-243	0.41	0.01	156	3.11	-18.2	-	-	9.4	40.00	0.04	12.81	2.19	<0.04	30.2	-15.3				
Бальгуй	2015	-246	0.29	0.06	8931	-	13.0	-	-12	9.3	1.52	0.33	3.03	4.22	0.54	18.9	14.8				
	2018	-248	1.04	0.16	4125	-	13.5	-	-	9.5	2.63	0.41	2.81	2.19	2.59	18.3	14.8				
	2021	-203	1.52	0.14	4230	25.32	13.0	-	-66	9.6	2.95	0.26	5.69	9.34	1.88	19.2	14.6				
Байм-Булак	2018	-253	0.73	0.10	581	-	-5.3	-	-	9.5	1.36	0.16	2.50	1.88	0.63	15.1	-1.8				
	2021	-256	0.35	0.04	200	-	-5.5	-	-137	9.3	0.46	0.05	7.53	11.31	1.63	22.0	-2.3				
Куджертай	2018	-258	0.91	0.01	3719	-	20.3	-	-330	9.9	4.95	0.05	659.38	8.75	1.96	25.4	21				
	2021	-249	9.38	0.03	3750	-	-	-	-401	9.9	14.55	0.05	659.38	7.41	0.28	31.7	21				
	2022	-224	3.66	0.01	2250	-	20.1	-	-196	9.9	48.46	0.05	284.38	27.72	5.01	30.5	20.8				
Малые Якши	2013	-380	4.84	0.22	1719	284.06	-17.1	-	-220	9.6	8.26	0.37	431.25	19.69	<0.04	15.0	-13.4				
	2018	-	1.92	0.18	513	<0.16	-18.8	-	-84	9.6	2.24	0.21	14.06	2.19	2.68	15.0	-15.6				
Зун-Торей	2013	-236	9.38	0.60	<0.16	<0.16	-	-	134	9.7	10.54	0.68	<0.16	0.03	<0.04	15.2	-				
	2013*	-256	9.30	0.62	484	<0.16	-9.6	-	-81	9.5	12.60	0.78	0.44	1.47	<0.04	15.4	-9.0				
	2015*	-232	18.66	0.61	8	<0.16	-8.8	-	-106	9.6	18.81	0.75	3.84	<0.16	<0.04	16.0	-8.2				
	2015	-232	18.67	0.65	<0.16	<0.16	-	-	100	9.6	18.41	0.66	<0.16	<0.16	<0.04	14.6	-				
Ару-Торум	2015	-140	12.16	0.44	3469	1.00	-20.7	-	-10	9.5	21.02	0.76	<0.16	0.53	<0.04	9.1	-9.9				
	2017	-129	19.38	0.29	45	-	-19.6	2.1	-30	9.6	55.99	0.85	<0.16	6.56	0.36	8.9	-				
Талунай	2015	-143	12.35	1.46	4	-	-20	-3.3	18	9.6	11.96	1.41	<0.16	<0.16	<0.04	13.3	-				
Доронинское	2015	-423	0.31	0.01	146 900	-	-	-	-400	9.8	1.38	0.04	115 620	703.13	34.55	17.7	-				
Багуй	2017	-311	0.42	0.31	213	-	-2.3	-	94	9.0	0.68	0.50	<0.16	0.00	<0.04	8.6	-				
	2018	-245	1.40	0.35	431	<0.16	-2.3	-	-	9.1	2.27	0.57	1.88	2.50	0.80	8.9	0.9				
17-19	2017	-243	13.61	0.35	18	-	-19.6	-2.2	-69	9.7	14.28	0.37	4.56	3.53	0.54	14.5	-				
Хужарное	2017	-146	134.38	1.78	14 688	-	-2.3	-	-186	9.8	132.57	1.76	135.00	7.50	2.32	30.2	2.6				
Нижний Мукей	2021	-250	55.87	0.41	538	<0.16	-22.3	-	-150	9.9	70.02	0.52	226.09	73.75	31.47	15.8	-15.3				

Примечание. Прочерк – нет данных.

* В месте скопления бактериальных матов.

ТАБЛИЦА 2

Еh, рН, содержание различных форм серы и изотопные соотношения серы SO_4^{2-} , S^0 и H_2S в содовых озерах III подтипа в разные годы отбора проб

Озеро	Год	Иловые воды				Водная толща										
		Еh, мВ	SO_4^{2-} , ммоль/л	H_2S , мкмоль/л	S^0 , мкмоль/л	$\delta^{34}S(H_2S)$, ‰	$\delta^{34}S(S^0)$, ‰	Еh, мВ	рН	SO_4^{2-} , ммоль/л	$K_{SO_4/Cl}$	H_2S , мкмоль/л	S^0 , мкмоль/л	$S_{O_3}^{2-}$, мкмоль/л	$\delta^{34}S(SO_4^{2-})$, ‰	$\delta^{34}S(H_2S)$, ‰
Цоган-Нур	2013	-332	1.06	0.02	1.09	-6.5	-	55	9.9	49.48	0.83	0.56	3.16	<0.04	14.4	-
Хара-Горум	2015	-144	5.47	0.32	-	-4.3	-	-253	9.2	14.75	0.86	6.97	38.25	<0.04	6.4	-
Харанор	2015	156	0.41	1.73	-	-	-	34	9.4	9.24	1.73	<0.16	<0.16	<0.04	-8.4	-
Холбон	2015	-341	0.10	0.01	-	-15.6	-	81	9.6	24.07	0.30	5.06	18.66	<0.04	17.0	-
Хара-Нур	2016	-343	3.67	0.11	<0.16	-23.6	-	-120	9.1	28.68	0.89	10.31	11.25	2.68	11.2	-23.0
Малая Бутунда	2018	-340	0.98	0.01	<0.16	-	-	-136	9.8	8.13	0.10	8.13	8.75	1.61	21.3	13.2
Нарым-Булак	2018	-360	0.81	0.04	<0.16	-9.6	-	-55	9.6	8.24	0.37	2.19	7.19	6.07	14.0	-
Ара-Горум	2018	-360	1.05	0.02	<0.16	-35.4	-39.6	-35	9.7	31.42	0.48	<0.16	3.28	1.07	4.9	-
Хонхо-Горум	2019	-350	0.47	0.05	<0.16	-27.3	-	-23	9.6	1.20	0.13	4.69	15.94	3.21	13.1	-25.30
Большой Чинданд	2020	-132	25.17	0.17	10.97	-48.8	-49.3	-44	9.6	71.74	0.48	6.88	9.38	4.73	2.5	-
Укшинда	2020	-242	0.66	0.10	<0.16	-9.2	-	113	9.3	19.65	0.20	6.00	8.41	2.10	18.1	-7.0
	2021	-242	0.55	0.01	<0.16	-9.4	-	-17	9.5	7.09	0.19	1.66	2.84	0.37	18.5	-7.4
	2022	-258	0.49	0.01	12.02	-9.7	-	-97	9.6	8.79	0.16	9.31	12.06	6.06	18.9	-7.7
Шварцливское	2016	-352	3.23	1.20	<0.16	-31.8	-	-248	9.2	86.53	1.18	593.75	153.13	37.95	11.0	-30.8
	2020	-309	14.53	0.69	98.69	-31.9	-21.3	-138	9.3	90.94	0.80	6.50	11.41	66.88	11.9	-31.0
	2022	-356	14.37	0.56	<0.16	-31.9	-	-129	9.5	53.80	0.71	8.88	9.72	1.18	11.6	-30.8
Борзинское	2013	-333	183.11	1.18	-	-30.3	-	-125	9.6	174.48	1.12	2.34	0.59	<0.04	12.0	-
	2015	-228	64.50	0.05	-	-31.6	-	-42	9.3	649.38	0.47	1.50	3.59	0.34	12.8	-28.0
	2018	-285	66.67	0.14	<0.16	-31.6	-	-128	9.4	159.68	0.34	55.00	101.25	10.98	10.9	-28.2
	2019	-258	238.28	0.16	299.00	-34.0	-39.6	-187	9.2	737.60	0.48	<0.16	60.00	<0.04	11.3	-
	2020	-237	16.39	0.01	<0.16	-30.9	-	-97	9.3	124.27	0.10	6.25	14.69	0.45	12.4	-
	2021	-233	241.05	0.25	<0.16	-31.4	-29.6	-59	9.4	392.25	0.41	<0.16	9.34	0.78	12.8	-
	2022	-289	25.19	0.04	<0.16	-31.4	-	-225	9.5	391.50	0.05	19.41	16.22	0.71	13.1	-31.0
Хоточей	2018	-385	3.58	0.05	<0.16	-16.6	-21.3	-44	9.7	10.10	0.15	5.31	4.38	2.59	12.1	-
Ходатауй	2018	-350	5.88	0.11	<0.16	-2.1	-	-80	9.5	10.10	0.20	13.13	11.88	1.25	27.4	0.7
	2015	-353	0.21	0.01	<0.16	-2.3	-	-	9.5	1.50	0.05	12.84	7.38	0.07	28.4	0.7
Большие Ячки	2018	-370	1.78	0.07	<0.16	16.0	-	-296	9.6	3.09	0.13	47.81	14.06	1.07	16.9	16.6
Байн-Цаган	2022	-170	69.06	0.17	<0.16	-18.7	-19.2	-117	9.6	2.43	0.20	6.50	9.56	0.71	14.6	-16.3

Примечание. Прочерк – нет данных.

ТАБЛИЦА 3

Еh, рН, содержание различных форм серы и изотопные соотношения серы SO_4^{2-} , S^0 и H_2S в сульфатных и содовых озерах II подтипа в разные годы опробования

Озеро	Год	Иловые воды				Водная толща											
		Еh, мВ	SO_4^{2-} , ммоль/л	H_2S , мкмоль/л	S^0 , мкмоль/л	$\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$, ‰	$\delta^{34}\text{S}(\text{S}^0)$, ‰	Еh, мВ	рН	SO_4^{2-} , ммоль/л	$\text{K}_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$	H_2S , мкмоль/л	S^0 , мкмоль/л	SO_3^{2-} , мкмоль/л	$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$, ‰	$\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$, ‰	
Содовый тип II подтип																	
Жулино	2016	-161	23.37	9.0	2159	-	-14.2	-	-178	9.2	20.07	6.2	300.94	481.25	64.02	8.8	-13.5
	2016	-152	54.09	8.6	1228	-	-19.3	-	-93	9.2	38.40	6.1	260.94	293.44	21.70	8.6	-18.6
	2020	-193	26.40	10.9	1310	-	-19.6	-18.6	28	9.0	20.41	8.4	7.94	29.69	46.34	8.2	-18.9
Бусутуй-Нур	2019	-245	33.55	14.7	4969	-	-	-	100	9.2	30.75	13.5	18.97	17.94	4.59	-	-
Хараганаш	2013	-232	23.75	2.7	<0.16	-	-	98	9.5	17.50	2.4	<0.16	1.59	0.14	0.14	4.9	-
	2022	130	20.32	3.1	<0.16	-	-	103	9.3	16.23	3.0	<0.16	<0.16	<0.04	<0.04	0.5	-
Шелуга	2013	-121	25.72	1.7	1141	-	-2.6	-	200	9.5	22.52	1.5	<0.16	<0.16	<0.04	4.9	-
	2022	-	23.51	2.3	855	-	-2.2	-	182	9.5	17.58	2.0	<0.16	<0.16	<0.04	4.6	-
Сульфатный тип																	
Цаган-Тором	2014	239	7.75	1.9	<0.16	-	-	285	8.9	6.58	1.1	<0.16	0.78	0.32	0.32	1.1	-
Барун-Шивергуй	2016	-120	110.25	5.2	21 250	-	-24.4	-	-320	7.5	78.96	3.7	8703.13	4665.63	186.61	14.3	-23.6
	2020	-444	334.44	2.2	28 365	-	-24.9	-18.8	-132	7.3	285.95	1.7	<0.16	7.81	2.41	16.0	-
	2022	-440	335.00	2.2	293	-	-24.4	-29.6	-267	7.9	200.51	1.9	<0.16	153.75	1.12	13.9	-
Кука-Азырга	2016	204	8.28	1.9	<0.16	-	-	204	8.7	5.12	1.8	<0.16	<0.16	<0.04	<0.04	-	-
Пихалин-Нуур	2016	-247	219.03	3.3	20 631	-	-30.5	-39.6	-100	8.6	143.33	2.1	<0.16	525.00	9.55	6.7	-
	2020	-359	587.70	1.8	20 183	-	-40	-39.6	-220	7.3	456.71	1.4	<0.16	484.38	168.75	7.3	-
	2022	-301	286.52	1.9	16.00	<0.16	-41.0	-	-95	8.3	82.04	1.5	4.28	4.91	0.54	7.3	-40.3

Примечание. Прочерк – нет данных.

ТАБЛИЦА 4

Еh, рН, содержание различных форм серы и изотопные соотношения серы SO_4^{2-} , S^0 и H_2S в хлоридных озерах в разные годы отробования

Озеро	Год	Иловые воды										Водная толща									
		Еh, мВ	SO_4^{2-} , ммоль/л	$K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$	H_2S , мкмоль/л	S^0 , мкмоль/л	$\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$, ‰	$\delta^{34}\text{S}(\text{S}^0)$, ‰	Еh, мВ	рН	SO_4^{2-} , ммоль/л	$K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$	H_2S , мкмоль/л	S^0 , мкмоль/л	SO_3^{2-} , мкмоль/л	$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$, ‰	$\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$, ‰				
Бильчир-Нур	2013	-213	78.13	0.29	200	-	-30	-	17	7.4	91.15	0.33	<0.16	0.00	<0.04	13.2	-				
	2019	-52	0.81	0.14	-	6	0.0	-	98	8.9	0.83	0.15	<0.16	6.25	<0.04	1.3	-				
	2020	-115	75.82	0.31	300	25	-24.1	-26.5	-	8.5	78.81	0.32	25.00	25.00	9.55	7.8	-				
Бишихан	2020	-340	12.50	0.19	6097	8	-36.0	-	-20	8.5	14.15	0.22	14.06	8.44	23.75	1.5	-32				
	2020	-353	64.37	0.11	8870	43	-18.3	-22.9	-10	7.2	277.87	0.48	13.13	43.44	1.07	7.7	-				
	2018	-108	60.18	0.36	953	23	-28.1	-	-66	8.7	74.92	0.44	2.50	22.50	1.07	7.2	-25.8				
Дабаса-Нор	2018	-395	5.44	0.09	3014	5	-	-	-11	8.4	7.11	0.36	5.63	5.00	10.00	5.8	-22.3				
	2022	-	125.30	0.36	1305	<0.16	-32.6	-	-130	8.3	146.49	0.44	-	0.00	<0.04	5.8	-				
	2013	-244	4.33	0.03	625	<0.16	-34.8	-	133	8.1	21.88	0.17	9.78	0.38	<0.04	10.4	-30				
Горбунка	2014	-229	8.38	0.01	1522	<0.16	-38.0	-	-10	7.2	142.50	0.14	0.63	1.22	<0.04	12.1	-33				
	2018	-	1.52	0.02	0	<0.16	-38.0	-26.5	42	8.5	6.49	0.14	0.00	0.14	<0.04	12.1	-				
	2020	-299	5.35	0.04	3200	<0.16	-35.2	-	-55	8.3	25.77	0.13	0.00	0.17	<0.04	12.8	-33.4				
Хилганга	2021	-342	9.30	0.04	828	5	-34.3	-22.9	15	8.2	63.25	0.23	17.56	0.23	7.99	9.6	-28.7				
	2013	-240	5.13	0.07	1844	-	-20.4	-	123	8.2	14.58	0.21	2.22	0.00	<0.04	6.0	-16				
	2014	-235	26.53	0.18	875	-	-21.0	-	67	8.5	31.91	0.20	0.97	3.59	<0.04	9.4	-16.9				
2021	-244	11.67	0.07	220	19	-20.7	-	29	8.4	60.35	0.31	34.19	18.50	4.73	7.0	-16.8					

Примечание. Прочерк – нет данных.

43 мкмоль/л (Нижний Калтан) и 284 мкмоль/л (Малые Якши).

Формы серы в водной толще озер

В водной толще озер с восстановительной обстановкой был обнаружен H_2S (80–99 % в форме HS^-), измеренное количество которого по сравнению с его содержанием в иловой воде донных осадков было существенно ниже. В присутствии H_2S значение Eh варьировало от –437 до 100 мВ. Относительно высокая концентрация H_2S (мкмоль/л) определена в придонном слое воды содового меромиктического оз. Доронинское, а также в мелких озерах (глубина <0.5 м): сульфатное (Барун-Шивертуй), содовые II подтипа (Жилино и Шихалин-Нуур), содовое III подтипа (Шварцвское) и содовые I подтипа (Нижний Мукей, Куджертай, Малые Якши, Ходатуй и др.).

В то же время встречались озера, в которых содержание H_2S в воде было ниже предела его обнаружения (Засулан, Хойто-Торум, Загосутай, Бусутуй-Нур, Харанор и др.). Эти озера отличались наличием в воде растворенного O_2 (>1.2 мкмоль/л) и относительно высоким значением Eh (>200 мВ) и наряду с сульфатными и содовыми II подтипа озерами имели $K_{SO_4/Cl} > 1$ [14].

Помимо H_2S в водной толще озер было установлено наличие S^0 и $S_2O_3^{2-}$. Диапазон концентраций S^0 в озерах изменялся от предела обнаружения (Засулан, Бальзой, Хара-Торум и др.) до 4665.63 мкмоль/л (Барун-Шивертуй). По средним оценкам в больших количествах S^0 накапливалась в сульфатных озерах (834.60 мкмоль/л). Относительно высокое ее содержание определено также в содовом II подтипа оз. Жилино (481.30 мкмоль/л). Концентрация $S_2O_3^{2-}$ в озерных водах изменялась от предела обнаружения (Монгу-Туй, Хара-Торум и др.) до 186.61 мкмоль/л (Барун-Шивертуй). Относительно высокое содержание $S_2O_3^{2-}$ определено также в сульфатном оз. Шихалин-Нуур (168.75 мкмоль/л) и в содовом II подтипа оз. Жилино (64.02 мкмоль/л). Среди хлоридных озер относительно высокой его концентрацией выделялись оз. Нижний Калтан (23.75 мкмоль/л), содовых I подтипа – оз. Цаган-Нур (Урда-Агинское) (68.57 мкмоль/л) и III подтипа – оз. Шварцвское (66.88 мкмоль/л).

Что касается SO_4^{2-} , наиболее высокие его концентрации (ммоль/л) отмечены в самосадочных озерах, в которых наблюдалась садка соды (Куджертай – 48.46), тенардита (Шихалин-Нуур – 456.71, Барун-Шивертуй – 285.95, Борзинское – 737.60). В среднем в хлоридных и содо-

вых I и III подтипов озерах значение $K_{SO_4/Cl}$ водной толщи выше, чем иловых вод, напротив, в сульфатных и содовых II подтипа – ниже. Ранжированные ряды, выстроенные по средним оценкам концентрации SO_4^{2-} и $K_{SO_4/Cl}$ в порядке их убывания, согласуются с их распределением в иловых водах.

Анализ распределения концентраций наиболее окисленной и восстановленной форм серы в водной толще каждого озера, опробованного в разные годы, показал, что их количество в каждом водоеме непостоянно. Более того, в одном и том же озере в разные периоды можно наблюдать как рост, так и снижение содержаний этих форм, свидетельствующие о различных процессах, контролирующих их поведение. Если поведение H_2S определяется преимущественно сульфатредукцией и процессом его химического и/или бактериального окисления, то поведение SO_4^{2-} , помимо его бактериального восстановления и окисления восстановленных форм серы, может также контролироваться процессами испарительного концентрирования или разбавлением вод, участвующих в солевом питании озер. Непостоянна в рамках конкретного озера и величина $K_{SO_4/Cl}$.

Изотопный состав серы

Как правило, одного химического анализа состава соединений серы недостаточно, чтобы понять относительную важность различных процессов в ее круговороте. Известно, что преобразования соединений серы приводят к измеримому фракционированию ее изотопов, которое дает представление о путях восстановления и окисления серы.

В водной толще содовых озер I и III подтипов значения $\delta^{34}S(SO_4^{2-})$ изменялись от –8.4 ‰ в оз. Харанор, в котором не обнаружен H_2S , до 31.7 ‰ в оз. Куджертай с относительно высоким содержанием H_2S (659.38 мкмоль/л) в воде. В содовых озерах II подтипа значение $\delta^{34}S(SO_4^{2-})$ варьировало в более узком диапазоне: от 0.5 ‰ в окислительной среде оз. Хараганаш до 8.8 ‰ в сероводородной обстановке оз. Жилино. В сульфатных озерах SO_4^{2-} в меньшей степени обогащен ^{34}S в оз. Цаган-Тором (1.1 ‰), в котором не обнаружен H_2S , а в большей – в сероводородных водах оз. Барун-Шивертуй (16.0 ‰). В хлоридных озерах минимальное значение $\delta^{34}S(SO_4^{2-})$ установлено в окислительных условиях оз. Усутуй (1.3 ‰), а максимальное – в восстановительной обстановке оз. Бильчир-Нур (13.2 ‰).

В целом вариации изотопного состава серы SO_4^{2-} рассматриваемых озер укладываются в рамки содержаний ^{34}S , отмечаемых в водах континентальных водоемов [5, 14]. Согласно полученным данным в водной толще некоторых содовых озер I (Куджертай, Байм-Булак, Кудук, Хужарное, Доронинское) и III (Ходатуй) подтипов значение $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ изменяется от 27.4 до 31.7 ‰, что больше значения $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ океанической воды (20.1 ± 0.8 ‰) и современных эвапоритов (24.3 ‰), а также верхнего предела диапазона для кислых пород (26.7 ‰), уступая только величине $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ соляных куполов (62 ‰).

Большой разброс данных по всей выборке выявлен и для $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$ водной толщи и иловых осадков озер. В этом плане также выделялись содовые озера I и III подтипов, в водах которых значения этого показателя варьировали от 21.0 ‰ в оз. Куджертай (под коркой соли слой воды 0.1 м) до -48.8 ‰ в оз. Большой Чиндонт.

Результаты исследования изотопных соотношений серы H_2S и SO_4^{2-} озер, опробованных в разные годы, показали, что для каждого водоема, несмотря на изменения объема воды в нем и содержания SO_4^{2-} , установленные значения $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ и $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$ имели относительно небольшое стандартное отклонение (SD). Так, для серы SO_4^{2-} по всей выборке средняя величина $\text{SD} = \pm 0.8$ ‰, а для серы H_2S величина $\text{SD} = \pm 2.5$ ‰.

Например, в 2015 г. в водной толще содового I подтипа оз. Балыктуй значения $\delta^{34}\text{S}$ в SO_4^{2-} и H_2S составляли 18.9 и 14.8 ‰ соответственно. Постепенное сокращение объема воды в озере к 2018 г. сопровождалось ростом содержания SO_4^{2-} и величины $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$ и накоплением ^{32}S в SO_4^{2-} . В 2021 г. ситуация изменилась, а именно: наблюдалось увеличение площади озера, накопление ^{32}S в H_2S и ^{34}S в SO_4^{2-} , существенное снижение $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$. В оз. Байм-Булак снижение концентрации SO_4^{2-} к последнему сроку опробования сопровождалось обогащением ^{34}S в SO_4^{2-} и накоплением ^{32}S в H_2S , синхронно с $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$ менялась величина $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$. В межгодовом разрезе наблюдения за оз. Куджертай существенно менялась концентрация SO_4^{2-} , в меньшей степени изменения касались $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$, $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ и $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$. Солоноватое оз. Зун-Торей опробовалось в двух точках: с массовым развитием бактериальных матов (2013* и 2015* гг.) и их отсутствием (2013 и 2015 гг.). Результаты показали, что в местах скопления бактериальных матов (маты имели слоистую структуру, верхний слой пурпурного цвета, нижний – черного)

при наличии H_2S в иловых водах донных осадков сера SO_4^{2-} была в большей степени обогащена ^{34}S по сравнению с серой SO_4^{2-} в пробе, отобранной на анализ в точке, в которой маты отсутствовали. В межгодовом разрезе к 2015 г. в обеих точках опробования на фоне резкого сокращения объема воды в озере фиксировались существенный рост содержания SO_4^{2-} , снижение $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$ (с 0.68 до 0.66 и с 0.78 до 0.75 соответственно) и накопление ^{34}S в SO_4^{2-} и ^{32}S в H_2S .

Среди содовых озер III подтипа в межгодовом разрезе, к примеру, в оз. Укшинда на фоне резкого изменения содержания SO_4^{2-} менялись $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$ и изотопные соотношения серы в SO_4^{2-} и H_2S . К последнему сроку наблюдения увеличение $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ сопровождалось снижением $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$ и накоплением ^{32}S в H_2S . В самосадочном оз. Борзинское, опробование которого проводилось в 2013, 2015, 2018–2022 гг., несмотря на существенные колебания содержаний SO_4^{2-} и H_2S в придонном слое, значение SD составило всего 0.7 ‰ для $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ и 3.9 ‰ для $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$. В 2015 и 2019–2022 гг. на озере наблюдалась садка тенардита. Величины $\delta^{34}\text{S}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 13.3$ ‰ и $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-}) = 13.1$ ‰. В 2018 г. отмечалось увеличение объема воды в озере и ее опреснение. В многоводный период сера SO_4^{2-} была изотопно-легче по сравнению с маловодным периодом, но оставалась изотопно-тяжелее серы SO_4^{2-} подземных (1.8 ‰) и метеорных (6.7 ‰) вод, участвующих в солевом питании озера. В менее соленых водоемах этого подтипа (Шварцвское, Ходатуй и др.) снижение $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$ сопровождалось накоплением ^{34}S в SO_4^{2-} и ^{32}S в H_2S в каждом озере.

Зеркально симметричный характер распределения величин $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ и $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$, $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$ сохранялся и в хлоридных озерах Горбунка и Хилганта. Отличительной особенностью хлоридного оз. Добаса-Нор была постоянная величина изотопных соотношений $^{34}/^{32}\text{S}$ в SO_4^{2-} на фоне меняющихся содержаний SO_4^{2-} , H_2S и величины $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$.

В содовых II подтипа (Жилино, Хараганаш, Шелута) и сульфатных (Шихалин-Нуур и Барун-Шивертуй) озерах в межгодовом разрезе опреснение вод сопровождалось снижением концентрации SO_4^{2-} , но ростом $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$ и накоплением ^{32}S в SO_4^{2-} . В сульфатных озерах Барун-Шивертуй и Шихалин-Нуур в 2020 г. на фоне сокращения их водной площади увеличилась концентрация SO_4^{2-} , параллельно произошло снижение $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$ и накопление ^{34}S в SO_4^{2-} и обогащение ^{32}S H_2S . В этот год на этих озерах отмечалась

садка тенардита. В оз. Барун-Шивертуй значения $\delta^{34}\text{S}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 16.2 \text{ ‰}$ и $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-}) = 16.0 \text{ ‰}$, а в оз. Шихалин-Нуур $\delta^{34}\text{S}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 7.5 \text{ ‰}$ и $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-}) = 7.4 \text{ ‰}$.

Для лучшего понимания процессов, обеспечивающих поведение серы, в иловых водах было определено изотопное соотношение $\delta^{34}\text{S}(\text{S}^0)$. Установленные значения $\delta^{34}\text{S}(\text{S}^0)$ варьировали в широком диапазоне от -49.3 ‰ в оз. Большой Чиндонт (содовое III подтипа) до 2.1 ‰ в оз. Ару-Торум (2017 г., содовое I подтипа). При этом в одних озерах $\delta^{34}\text{S}(\text{S}^0) > \delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$ (Талатуй, Дунда-Нур, Ару-Торум, Цаган-Нур (Урда-Агинское), Барун-Шивертуй, Жилино, Шихалин-Нуур (2020 г.), Борзинское (2021 г.), Шварцивское, Горбунка, озеро с шифром 17-19). В других озерах $\delta^{34}\text{S}(\text{S}^0) < \delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$ (Нарым-Булак, Ара-Торум, Борзинское (2020 г.), Байн-Цаган, Малый Чиндонт, Нижний Калтан).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Приведенные результаты показали, что в сульфатных и содовых озерах II подтипа в сумме восстановленной серы ($\sum \text{S}_{\text{red}} = \text{S}^0 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{S}$) в больших масштабах накапливается S^0 , а в хлоридных и содовых I и III подтипов доминирует H_2S (рис. 1). Разные соотношения между сероводородом и продуктами его неполного окисления определяются разным масштабом двух противоположно направленных процессов – бактериальной сульфатредукцией и окислением сероводорода [15]. Масштабность этих

процессов прослеживается также по изменению содержания SO_4^{2-} и значений $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$. В хлоридных и содовых I и III подтипов озера отмечалось уменьшение концентрации SO_4^{2-} и значений $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$ в направлении водная толща → ил. Противоположная зависимость отмечалась для сульфатных и содовых II подтипа озера.

Количество SO_4^{2-} может изменяться за счет разбавления озерных вод атмосферными осадками и грунтовыми водами или испарительного концентрирования вод [16]. Концентрирование воды, растворение и садка тенардита, как было показано выше, существенно не влияет на $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в SO_4^{2-} . По нашим данным, значение $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ атмосферных осадков этого региона составляет 6.7 ‰ , а грунтовых и речных вод – от -2.3 до 8.4 ‰ . При простом разбавлении вод величина $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ в озерной воде должна меняться в пределах этих значений. Однако в большинстве случаев она выходит за границы установленного диапазона.

Известно, что микробное восстановление SO_4^{2-} приводит к фракционированию изотопов, характеризующемуся разностью между значениями $\delta^{34}\text{S} \text{ H}_2\text{S}$ и SO_4^{2-} от 3 до 70 ‰ [17]. Степень фракционирования изотопов серы ϵ в системе $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}$ в озерах с сероводородной обстановкой в целом по выборке меняется от 5 до 54 ‰. В водной толще содовых озера Балыктуй, Куджертай (2018, 2021 г.), Батуй, Зун-Торей, Большие Якши и Шелута значение $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-}) \geq 8.3 \text{ ‰}$, при этом значение $\epsilon \leq 18 \text{ ‰}$. Можно предположить, что произошло неполное окисление органического вещества, поэтому сера H_2S имела

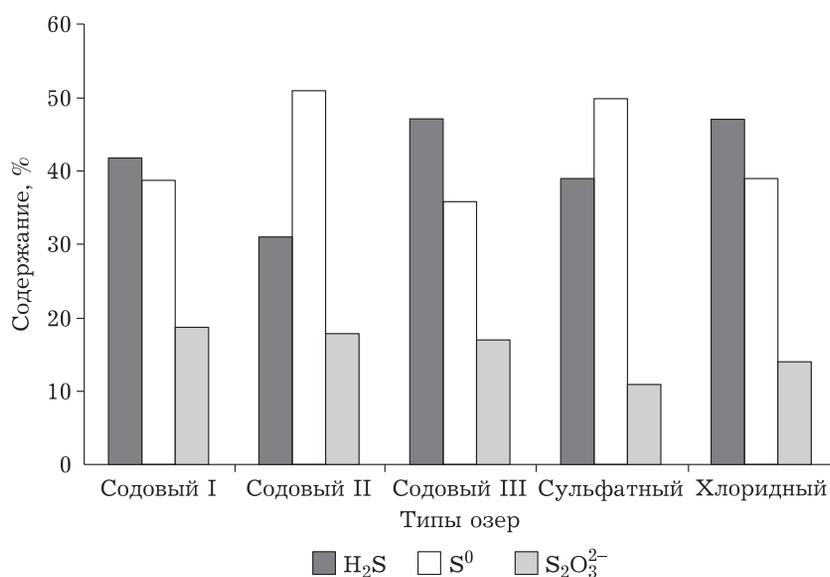


Рис. 1. Относительное содержание H_2S , S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в разных типах и подтипах озера.

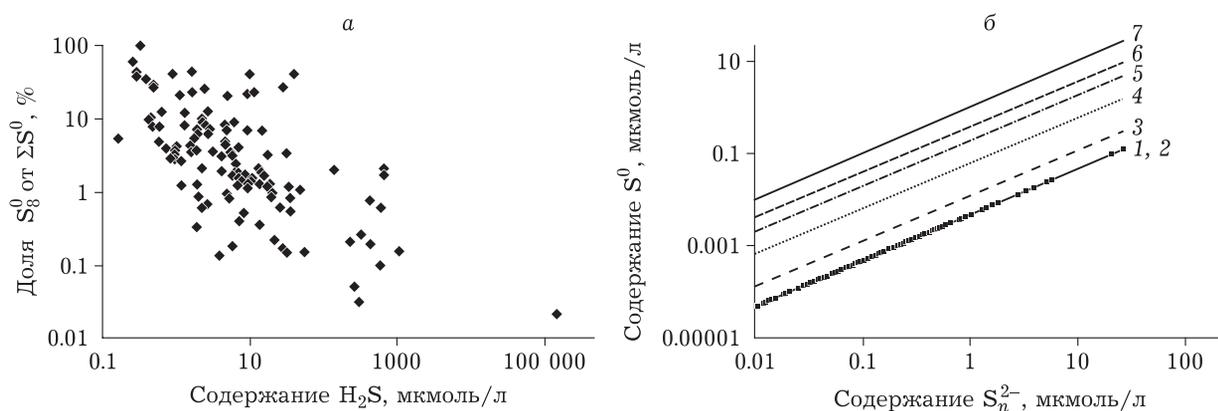


Рис. 2. Зависимость концентрации H_2S от доли серы S_8^0 (а) и различных форм S^0 (б) в водной толще озер. б – S_2^{2-} (1), S_8^{2-} (2), S_3^{2-} (3), S_7^{2-} (4), S_6^{2-} (5), S_4^{2-} (6), S_5^{2-} (7).

относительно близкие значения $^{34}/^{32}S$, что и сера исходного SO_4^{2-} воды [18].

Однако в большинстве случаев в системе $SO_4^{2-} - H_2S$ значение $\epsilon > 18 \text{ ‰}$. Относительно высокая величина фракционирования серы SO_4^{2-} определена в содовых озерах Большой Чинданд (54 ‰), Борзинское (до 44 ‰), Укшинда (до 46 ‰), Шварцивское (до 44 ‰), Гришкино (до 52 ‰), Хойто-Торум (до 44 ‰), Барун-Холво Большое (46 ‰) и др. Такое разделение возможно в результате полной минерализации органического вещества, так как окисление до CO_2 приводит к большему фракционированию изотопов серы из-за более низких скоростей восстановления сульфата [19]. В то же время нельзя исключать и другие возможности относительно большого фракционирования серы SO_4^{2-} [20].

Ранее в поверхностных слоях донных осадков изученных озер были обнаружены представители родов *Desulfosarcina*, *Desulfonatronum*, *Desulfobacterium*, *Desulfobacca*, *Desulfuromusa*, *Desulfurivibrio* и *Desulfobulbus*, принадлежащие к физиологической группе сульфатредуцирующих бактерий, отвечающих за бактериальное восстановление сульфат-ионов с образованием сероводорода. Более того, выделенные алкалофильные сульфатредуцирующие бактерии *Desulfonatronum lacustre*, *Desulfonatronumaceae* δ -подкласса *Proteobacteria*, *Alkaliphilus namataevii* [21–23] использовали в качестве альтернативных акцепторов электронов S^0 , $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-} .

В ряду переходных состояний серы в водных растворах сера S^0 занимает особое место, поскольку она образуется только при окислении сероводорода или его производных. Отсюда очевидна ее индикаторная роль в протекающих геохимических процессах. В нормальных условиях она присутствует в виде орторомбической циклооктасеры (α - S_8^0), растворимость которой в

морской воде при pH 8.2 и температуре 25 °C составляет всего 0.152 $\mu\text{mol/L}$ [24]. По нашим расчетам, относительное количество растворенной серы S_8^0 по отношению к ΣS^0 уменьшается с ростом в озерах концентрации H_2S (рис. 2, а). Согласно [24] совместное присутствие S^0 и H_2S при нейтральном и щелочном pH приводит к образованию растворимых полисульфидов S_n^{2-} . Известно, что неорганические S_n^{2-} и их протонированные формы содержат (по крайней мере формально) один атом серы со степенью окисления -2 и один или несколько атомов серы с степенью окисления 0 ($S_n^{2-} = [S_n^0 - S^{(-2)}]^{2-}$). Ожидаемые концентрации S_n^{2-} были рассчитаны использованием термодинамических значений констант [24] с учетом того, что озерные воды насыщены S_8^0 .

Согласно термодинамическим расчетам с ростом pH воды количество S_n^{2-} увеличивается и при pH 10.7 может достигать 35 % от ΣS^0 в воде (см. рис. 2, б). Поэтому в больших количествах S_n^{2-} накапливаются в содовых (2.5 % от ΣS^0) по сравнению с сульфатными (0.3 % от ΣS^0) и хлоридными (0.2 % от ΣS^0) озерами. Повсеместно в S_n^{2-} преобладающей формой является S_5^{2-} ($[S_5^{2-}] > [S_4^{2-}] > [S_6^{2-}] > [S_7^{2-}] > [S_3^{2-}] > [S_8^{2-}] > [S_2^{2-}]$) (рис. 3). В сопоставимых количествах присутствуют S_4^{2-} и S_6^{2-} , суммарное содержание $[S_4^{2-}] + [S_5^{2-}] + [S_6^{2-}]$ составляет 87 % от S_n^{2-} . Относительное количество взвешенной и коллоидной серы (S_{SM}^0), рассчитанное как $S_{SM}^0 = \Sigma S^0 - S_n^{2-} - S_8^0$, составляет от 54 до 100 %.

Экспериментальные данные показывают, что различные механизмы окисления H_2S приводят к разным изотопным эффектам в $^{34}/^{32}S$ в S^0 . К примеру, в донных осадках озер Талатуй, Ару-Торум, Горбунка (2019 и 2021 гг.), Шварцивское (2020 г.) и озера с шифром 17-19 были одновременно обнаружены S^0 и H_2S , при этом

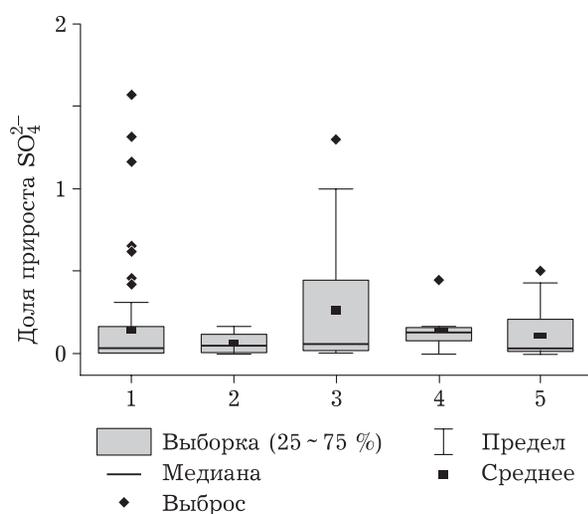


Рис. 3. Доля прироста SO_4^{2-} в водной толще за счет окисления H_2S иловых вод (образования S_n^{2-}) в разных типах и подтипах озер: 1, 2, 3 – содовые озера I, II, III подтипов соответственно; 4 – сульфатные; 5 – хлоридные.

значения $\delta^{34}\text{S}(\text{S}^0) > \delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$, а величина фракционирования для этой системы находилась в диапазоне $10.9 \leq \varepsilon \leq 21.1$ ‰. Объяснением большого фракционирования серы H_2S могут быть повторяющиеся множественные реакции восстановления, окисления и диспропорционирования различных форм серы в озерах. Известно, что биологическое диспропорционирование промежуточных форм серы (S^0 , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) в конечном итоге приведет к обеднению ^{34}S в H_2S на 5–7 ‰ и к обогащению ^{34}S в SO_4^{2-} на 17–21 ‰ [25].

В рассматриваемых озерах обнаружены хемолитоавтотрофные микроаэробные тионовые бактерии *Thioalkalivibrio* и пурпурные серобактерии *Thioalkalicoccus limnaeus*, *Ectothiorhodospira variabilis*, *Ectothiorhodospira magna* и *Ectothiorhodospira shaposhnikovii* [26], которые производят S^0 как продукт окисления H_2S и могут (преимущественно зеленые и пурпурные серные бактерии) также окислять S^0 и ряд других восстановленных соединений серы (включая $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) до SO_4^{2-} и участвовать (в том числе и некоторые сульфатредукторы) в диспропорционировании изотопов серы S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-} [27].

Условие, при котором $\delta^{34}\text{S}(\text{S}^0) > \delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$, а значение коэффициента фракционирования находится в диапазоне $0 \leq \varepsilon \leq 4$ ‰, согласуется с равновесным изотопным эффектом, наблюдаемым между элементарной серой и сульфидом в равновесии с полисульфидами (S_n^{2-}) [13], и может отражать при меньшем ε либо абиотическое образование S^0 на окислительно-восстановительном барьере, либо внутриклеточный равновесный

изотопный эффект, связанный с окислением H_2S аноксигенными фототрофами. В этом случае разделение изотопов серы приводит к обогащению ^{34}S в S^0 и одновременно обеднению ^{34}S в H_2S . За счет окисления H_2S аноксигенными фототрофами установленный диапазон ε варьирует от 2 до 4 ‰ [28], а за счет окисления H_2S хемотрофными бактериями и абиотического окисления оксидами железа $\varepsilon < 1$ ‰ [29].

Абиотическое образование S^0 на окислительно-восстановительном барьере при участии железа и марганца в установленных концентрациях (от 10^{-9} до 10^{-5} моль/л) в большинстве случаев может обеспечить определенное количество ΣS^0 . Для сульфатных и содовых озер II подтипа значения ε для серы H_2S донных осадков и водной толщи озер были в среднем равны 0.6 и 0.7 ‰ соответственно, что подтверждает возможность окисления в результате абиотической реакции H_2S с Fe-Mn-оксидами и/или при участии хемотрофных бактерий.

По данным [30], в присутствии Fe-Mn-оксидов могут также формироваться $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Определенные концентрации Fe-Mn-оксидов обеспечивают аналитически установленное количество $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в озерных водах. В то же время нельзя не учитывать образование $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ за счет биологических процессов, осуществляемых выделенными из проб поверхностного слоя водной толщи озер штаммами алкалофильных аэробных хемоорганотрофных бактерий рода *Halotomonas*, которые способны окислять H_2S в присутствии органических субстратов [31]. В свою очередь $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ окисляются до SO_4^{2-} бактериохлорофилл *a*-содержащими бактериями рода *Roseinatronobacter*, которые были обнаружены в аэробной зоне и способны к хемолитогетеротрофному росту [32]. Существуют и другие механизмы образования $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, но из-за отсутствия данных по изотопным соотношениям серы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ установить основной вклад определенного процесса в его формирование не представляется возможным.

В озерах Большой Чиндонт, Борзинское, Малый Чиндонт, Байн-Цаган, Нижний Калтан, Барун-Шивертуй и других значения $\delta^{34}\text{S}(\text{S}^0) < \delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$, а величина ε изменяется от -1 до -9.4 ‰. Это указывает на то, что H_2S окисляется O_2 и/или в процессе окисления H_2S участвуют хемоавтотрофные микроорганизмы (неаноксигенные фотосинтетика). В результате получается смесь продуктов, обогащенных ^{34}S в H_2S и ^{32}S в S^0 [28]. Можно предположить, что в какой-то момент кислород проникал в осадки этих мелких озер

(ветровое перемешивание), в результате произошло абиогенное окисление сероводорода. Этот процесс привел к накоплению ^{34}S в H_2S . Возможно, что S^0 является продуктом окисления H_2S в водной толще. Действительно, сероводород водной толщи в большей степени обогащен ^{34}S по сравнению с сероводородом иловых вод. Величина ε в системе $\text{H}_2\text{S}_{\text{вода}} - \text{H}_2\text{S}_{\text{ил}}$ составляет $-10.9 \leq \varepsilon \leq -0.3 \text{‰}$ и близка к результату, полученному при бактериальном и абиотическом окислении H_2S .

Небольшие вариации значений ε в системе $\text{H}_2\text{S}_{\text{вода}} - \text{H}_2\text{S}_{\text{ил}}$ в каждом озере в межгодовом разрезе наблюдения, по-видимому, отражают относительное постоянство состава и количества органического вещества и соответствующей микрофлоры, а также кинетических параметров каждой из стадий процессов восстановления SO_4^{2-} и окисления H_2S в летний период. В то же время, как по глубине водоема, так и в межсезонном разрезе можно ожидать различные варианты окисления сероводорода. Доказательством этому могут служить измеренные значения изотопных соотношений серы S^0 и H_2S в донных осадках озер Борзинское, Барун-Шивертуй, Шихалин-Нуур, в которых в одном случае $\delta^{34}\text{S}(\text{S}^0) < \delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$, т. е. окисление H_2S донных осадков осуществлялось преимущественно растворенным кислородом, а в другом – $\delta^{34}\text{S}(\text{S}^0) > \delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$, т. е. окисление H_2S осуществлялось преимущественно аноксигенными фототрофными бактериями и/или за счет абиогенного окисления в присутствии Fe-Mn-оксидов.

Следующий вопрос, который требовал решения: почему не происходит восполнение SO_4^{2-} в водной толще озер за счет окисления вновь образованного H_2S ? Если допустить, что весь сероводород, вычисленный как разность $\text{H}_2\text{S}_{\text{ил}} - \text{H}_2\text{S}_{\text{вода}}$, окислится в водной толще до SO_4^{2-} , затем по полученной концентрации SO_4^{2-} рассчитать коэффициент сульфатности $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$ и сравнить его с аналогичным показателем водной толщи, то окажется, что за счет окисления H_2S образуется лишь незначительная доля SO_4^{2-} (в среднем 0.34) и только в отдельных случаях процесс окисления H_2S может восполнить количество SO_4^{2-} (см. рис. 3). Однако в расчетах не учитывались процессы образования промежуточных форм серы, связывания H_2S поливалентными металлами и осаждения сульфидов металлов в донные осадки, присутствие которых подтверждается находками в составе донных илов, в частности, аморфного троилита. Более того, как было показано выше, в сульфатных и содовых II и единичных I и III подтипов озер отмечался прирост SO_4^{2-} в донных осадках.

По данным [16], выделенные сульфатные и содовые II подтипа озера отличаются относительно высокими концентрациями в водах элементов Fe, Co, Ni и Cu, источником которых являются пиритизированные породы. Локализованные в пределах этих пород грунтовые и поверхностные воды обогащены SO_4^{2-} [16]. Являясь основным водно-солевым источником озер, эти воды обогащали озерные SO_4^{2-} , поэтому во влажный период в результате разбавления озерных вод отмечался рост значений $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$ и накопление ^{32}S в SO_4^{2-} в последних. Очевидно, что в случае появления дополнительного источника ионов SO_4^{2-} количество изотопа ^{34}S в них уменьшается, а концентрация этих ионов в условиях испарительного концентрирования вод возрастает вплоть до формирования озер сульфатного типа или содового типа с повышенным содержанием SO_4^{2-} (II подтип).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ фактического материала показал, что в донных осадках соленых озер Забайкалья доминирующей формой является H_2S (HS^-). В водной толще в сумме восстановленных форм серы сульфатных и содовых II подтипа озер преобладает S^0 , а в хлоридных и содовых I и III подтипов – H_2S (HS^-). Термодинамические расчеты показали, что S^0 находится в воде преимущественно в виде коллоидов и взвеси. Количество $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в озерной воде относительно невысокое, максимальная доля этих ионов отмечена в содовых озерах II подтипа. В межгодовом разрезе наблюдения в каждом озере отмечались существенные изменения содержаний SO_4^{2-} и H_2S , величины $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$. В то же время величины $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ и $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$ имели относительно небольшие значения стандартных отклонений.

Показано, что поведение SO_4^{2-} носит сложный характер, так как наряду с испарением и разбавлением озерных вод оно контролируется двумя дополнительными процессами, которые имеют противоположную направленность: сульфатредукцией и окислением сероводорода. Установлено, что в результате сульфатредукции ^{34}S в SO_4^{2-} концентрировалась в хлоридных и содовых озерах I и III подтипов.

По изотопным соотношениям серы H_2S и S^0 установлены различные механизмы окисления сероводорода. В одних озерах большое фракционирование серы S^0 может быть связано с вторичным использованием H_2S в реакциях окисления и/или диспропорционирования проме-

жуточных соединений серы (S^0 , SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$), в других процессы окисления H_2S осуществляются за счет кислорода или Fe-Mn-оксидов, а также при участии различных бактерий, включая аноксигенных фототрофов.

Наличие дополнительного источника ионов SO_4^{2-} и/или отсутствие процесса их бактериального восстановления приводит к росту содержания ^{32}S в SO_4^{2-} и позволяет SO_4^{2-} концентрироваться вплоть до формирования сульфатных озер или содовых озер II подтипа.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-17-00035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Sulfate-Reducing Bacteria / L. L. Barton (Ed.). New York: Plenum Press, 1995. P. 217–241. (Biotechnology Handbooks; Vol. 8).
- 2 Ecophysiology and Biochemistry / M. Dworkin, S. Falkow, E. Rosenberg, K.-H. Scheifer, E. Stackebrandt (Eds.). 3th ed. Berlin: Springer, 2006. P. 659–768. (The Prokaryotes : A Handbook on the Biology of Bacteria; Vol. 2).
- 3 Past and Present Water Column Anoxia / L. N. Neretin (Ed.). Dordrecht: Springer, 2006. P. 69–104.
- 4 Boetius A., Ravensschlag K., Schubert C. J., Rickert D., Widdel F., Gieseke A., Amann R., Jørgensen B. B., Witte U., Pfannkuche O. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane // *Nature*. 2000. Vol. 407. P. 623–626.
- 5 Sulfur Biogeochemistry – Past and Present / J. P. Amend, K. J. Edwards, T. W. Lyons (Eds.). Boulder: Geological Society of America, 2004. P. 97–116. (Special Paper; 379).
- 6 Avetisyan R., Eckert W., Findlay A. J., Kamyshny A. J. Diurnal variations in sulfur transformations at the chemocline of a stratified freshwater lake // *Biogeochemistry*. 2019. Vol. 146, No. 1. P. 83–100.
- 7 Milucka J., Ferdelman T. G., Polerecky L., Franzke D., Wegener G., Schmid M., Lieberwirth I., Wagner M., Widdel F., Kuypers M. M. M. Zero-valent sulphur is a key intermediate in marine methane oxidation // *Nature*. 2012. Vol. 491. P. 541–546.
- 8 Kamyshny A. Jr., Goifman A., Rizkov D., Lev O. Kinetics of disproportionation of inorganic polysulfides in undersaturated aqueous solutions at environmentally relevant conditions // *Aquat. Geochem.* 2003. Vol. 9. P. 291–304.
- 9 Dahl C., Schulte A., Stockdreher Y., Hong C., Grimm F., Sander J., Kim R., Kim S.-H., Shin D. H. Structural and molecular genetic insight into a widespread sulfur oxidation pathway // *J. Mol. Biol.* 2008. Vol. 384, No. 5. P. 1287–1300.
- 10 Jørgensen B. B., Bak F. Pathways and microbiology of thio-sulfate transformations and sulfate reduction in a marine sediment (Kattegat, Denmark) // *Appl. Environ. Microbiol.* 1991. Vol. 57, No. 3. P. 847–856.
- 11 Zhang J.-Z., Millero F. J. The products from the oxidation of H_2S in seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993. Vol. 57, No. 8. P. 1705–1718.
- 12 Borzenko S. V., Shvartsev S. L. Chemical composition of salt lakes in East Transbaikalia (Russia) // *Appl. Geochem.* 2019. Vol. 103. P. 72–84.
- 13 Дубинин А. В., Демидова Т. П., Римская-Корсакова М. Н., Семилова Л. С., Очеретник О. А. Определение восстановленных форм серы в воде анаэробных бассейнов // *Мор. гидрофиз. журн.* 2019. Т. 35, № 1. С. 37–51.
- 14 Борзенко С. В. Основные условия формирования химического состава вод соленых и солоноватых озер Восточного Забайкалья // *Геохимия*. 2020. Т. 65, № 12. С. 1212–1230.
- 15 Borzenko S. V., Fedorov I. A. Geochemical transformations of sulfur and their role in the formation of different types and subtypes of saline lakes in Southeastern Transbaikalia // *Appl. Water Sci.* 2024. Vol. 14. Art. 32.
- 16 Borzenko S. V. The main formation processes for different types of salt lakes: evidence from isotopic composition with case studies of lakes in Transbaikalia, Russia // *Sci. Total Environ.* 2021. Vol. 782. Art. 146782.
- 17 Canfield D. E., Farquhar J., Zerkle A. L. High isotope fractionations during sulfate reduction in a low-sulfate euxinic ocean analog // *Geology*. 2010. Vol. 38, No. 5. P. 415–418.
- 18 Detmers J., Brüchert V., Habicht K. S., Kuever J. Diversity of sulfur isotope fractionations by sulfate-reducing prokaryotes // *Appl. Environ. Microbiol.* 2001. Vol. 67, No. 2. P. 888–894.
- 19 Brüchert V., Knoblauch C., Jørgensen B. B. Controls on stable sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in Arctic sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001. Vol. 65, No. 5. P. 763–776.
- 20 Canfield D. E. Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001. Vol. 65, No. 7. P. 1117–1124.
- 21 Захарюк А. Г., Рыжманова Я. В., Автух А. Н., Щербакова В. А. Железовосстанавливающие микробные сообщества низкотемпературных донных осадков озера Байкал // *Микробиология*. 2019. Т. 88, № 2. С. 165–174.
- 22 Козырева Л. П., Егорова Д. В., Ананьина Л. Н., Плотнокова Е. Г., Намсараев Б. Б. Микробное разнообразие целлюлозоразлагающего сообщества песчаного мата озера Зун-Торей (Южное Забайкалье) // *Биология внутр. вод*. 2014. № 2. С. 40–46.
- 23 Дагурова О. П., Гаранкина В. П., Дамбаев В. Б., Намсараев Б. Б. Биогеохимические процессы образования метана и сероводорода в прибрежных осадках озера Байкал // *Вестн. Бурятского гос. ун-та*. 2013. № 3. С. 36–38.
- 24 Avetisyan K., Kamyshny A. Jr. Thermodynamic constants of formation of disulfide anion in aqueous solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2022. Vol. 325. P. 205–213.
- 25 Canfield D. E., Thamdrup B. The production of ^{34}S -depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur // *Science*. 1994. Vol. 266, No. 5193. P. 1973–1975.
- 26 Солоноватые и соленые озера Забайкалья: гидрохимия, биология : монография / отв. ред. Б. Б. Намсараев. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2009. 340 с.
- 27 Сурпонка Н., Smock A. M., Bottcher M. E. A combined pathway of sulfur compound disproportionation in *Desulfovibrio desulfuricans* // *FEMS Microbiol. Lett.* 1998. Vol. 166, No. 2. P. 181–186.
- 28 Fry B., Gest H., Hayes J. M. $^{34}S/^{32}S$ fractionation in sulfur cycles catalyzed by anaerobic bacteria // *Appl. Environ. Microbiol.* 1988. Vol. 54, No. 1. P. 250–256.
- 29 Zerkle A. L., Farquhar J., Johnston D. T., Cox R. P., Canfield D. E. Fractionation of multiple sulfur isotopes during

- phototrophic oxidation of sulfide and elemental sulfur by a green sulfur bacterium // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2009. Vol. 73, No. 2. P. 291–306.
- 30 Luther G. W. Pyrite synthesis via polysulfide compounds // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1991. Vol. 55, No. 10. P. 2839–2849.
- 31 Эрдынеева Е. Б., Раднагуруева А. А., Дунаевский Я. Е., Белькова Н. Л., Намсараев З. Б., Лаврентьева Е. В. Аминопептидазная активность галоалкалофильных бактерий рода *Halomonas*, выделенных из содово-соленых озер пустыни Бадаин Жаран // *Микробиология*. 2018. Т. 87, № 4. С. 397–408.
- 32 Thamdrup B., Finster K., Hansen J. W., Bak F. Bacterial disproportionation of elemental sulfur coupled to chemical reduction of iron or manganese // *Appl. Environ. Microbiol.* 1993. Vol. 59, No. 1. P. 101–108.