

На правах рукописи

УДК 550.47

**Титова Ксения Владимировна**

**БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
ЦИКЛА СЕРЫ В ЛИМНИЧЕСКИХ ЭКОСИСТЕМАХ  
ЮГА АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ**

Специальность: 25.00.36 – Геоэкология (науки о Земле)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата географических наук

Санкт-Петербург- 2015

Работа выполнена в лаборатории экоаналитических исследований федерального бюджетного государственного учреждения науки Института экологических проблем Севера Уральского отделения Российской академии наук (ИЭПС УрО РАН)

**Научный руководитель:**

кандидат геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией экоаналитических исследований федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт экологических проблем Севера Уральского отделения Российской академии наук»

**Кокрятская Наталья Михайловна**

**Официальные оппоненты:**

доктор географических наук, профессор, профессор кафедры геоморфологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

**Большаинов Дмитрий Юрьевич**

кандидат географических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории палеолимнологии федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт водных проблем Севера Карельского научного центра Российской академии наук»

**Белкина Наталья Александровна**

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждения науки «Институт озераведения Российской академии наук» (ИНОЗ РАН)

Защита состоится «18» декабря 2015 года в \_\_\_\_ часов на заседании Совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.199.26, созданного на базе Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена, по адресу: 191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48, корп. 12, ауд.21.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена (191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48, корп. 5) и на сайте университета по адресу: [http://dissertation.spb.ru/Preview/Karta/karta\\_000000242.html](http://dissertation.spb.ru/Preview/Karta/karta_000000242.html).

Автореферат разослан «14» октября 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета

Махова Ирина Петровна

## I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность исследования**

Поступающее в водные экосистемы органическое вещество (ОВ) подвергается лишь частичной деструкции в водной толще и, опускаясь на дно, приводит к образованию органической фракции отложений. В результате деятельности некоторых групп микроорганизмов органические вещества в грунтах подвергаются деструкции и минерализации. Интенсивность процесса зависит от гидрологических особенностей водоема, его трофического статуса, определяющих в свою очередь кислородный режим, окислительно-восстановительные условия в нем. В том случае, когда при стагнации в нижних слоях воды и донных отложениях (ДО) создаются анаэробные условия, ОВ подвергается деструкции определенными видами бентосного микробного сообщества, в основном, бродильщиками, сульфатредукторами и метаногенами. Конечными продуктами анаэробной минерализации ОВ являются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Преобладание того или иного процесса в деструкции определяется внутриводоемными особенностями, и в первую очередь, наличием определенных доноров и акцепторов электронов для разных видов конкурирующих анаэробных организмов. В частности, в основе энергетического обмена сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) лежит окислительно-восстановительная реакция, при которой происходит окисление низкомолекулярных органических веществ до  $\text{CO}_2$  за счет сопряженного восстановления сульфат-ионов до сероводорода (Иванов, 1979). Сероводород представляет опасность своим токсичным действием для гидробионтов, населяющих водоем.

В условиях существующей антропогенной нагрузки на водные объекты, сопровождающейся их эвтрофированием, возможна активизация деятельности СРБ и увеличение вклада сульфатредукции в минерализацию органического вещества. Однако, несмотря на это, процессами цикла серы в пресноводных донных отложениях часто пренебрегают при исследовании цикла углерода (Holmer, 2001). Поэтому определение количественных параметров микробиологического процесса сульфатредукции, являющегося одной из ветвей – восстановительной – биогеохимического цикла серы, носит актуальный характер. Рассматривая и изучая этот процесс, можно судить о направленности и интенсивности редокс-процессов, протекающих в водоеме, оценить степень риска возникновения заморных явлений (которые в случае активизации процесса сульфатредукции сопровождаются появлением в водной толще сероводорода в свободном состоянии, вызванным недостатком связующих компонентов, прежде всего, растворенного реакционноспособного железа), которые ведут к нарушению экологического равновесия в экосистемах вследствие отравления вод сероводородом, а также оценить устойчивость функционирования любой водной экосистемы в целом. Это является особенно значимым для малых пресноводных озер Архангельской области, часть из которых расположена на территориях, уникальных по своему местоположению и природным характеристикам, и имеющих важное питьевое и рекреационное значение. Впервые для малых пресноводных маломинерализованных озер (на примере

водоемов юга Архангельской области), не подверженных прямому антропогенному влиянию, изучен сопряженный с анаэробной минерализацией органического вещества процесс сульфатредукции на основе данных по содержанию соединений восстановленной серы в воде и донных отложениях.

**Объект исследования** – пресноводные низкоминерализованные озера юга Архангельской области.

**Предмет исследования** – содержание и распределение соединений серы в объектах изучения.

**Цель исследования** – выявление закономерностей поведения серы в биогеохимических процессах, протекающих в воде и донных отложениях малых низкоминерализованных пресноводных озер, не подверженных прямому антропогенному воздействию, на примере водоемов юга Архангельской области.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- установить количественное содержание и закономерности вертикального распределения соединений серы в воде исследуемых озер;
- определить концентрации соединений восстановленной серы – производных бактериального сероводорода и элементов, влияющих на их образование в донных отложениях выбранных водоемов;
- оценить количество и выявить закономерностей распределения форм реакционноспособного железа в осадках, их трансформации и перераспределения в ходе окислительно-восстановительных процессов в системах твердая фаза осадка – иловая вода и осадок - водная толща.

**Защищаемые положения:**

1. Для пресноводных низкоминерализованных озер, не подверженных прямому антропогенному воздействию, лимитирующим фактором активизации процесса сульфатредукции в воде и донных отложениях выступает концентрация в жидкой и твердой фазах сульфатов, количества которых зависят напрямую от типа подстилающих отложений и зональных особенностей.

2. Возникающие сезонные заморные явления сопровождаются активизацией процесса восстановления сульфатов и недостаточным количеством реакционноспособного железа для связывания образующегося в ходе этого процесса сероводорода.

**Научная новизна результатов исследований:**

Впервые для малых пресноводных низкоминерализованных озер (на примере водоемов юга Архангельской области), не подверженных прямому антропогенному влиянию, изучен сопряженный с анаэробной минерализацией органического вещества процесс сульфатредукции на основе данных по содержанию соединений восстановленной серы в воде и донных отложениях. Подобные исследования проводились только для высокоминерализованных озер и морских экосистем с большими концентрациями сульфатов или затрагивали только микробиологическую составляющую сульфатредукции.

**Теоретической основой диссертации** являются результаты исследований ведущих отечественных и зарубежных исследователей в области изучения геохимии и микробиологии серы: М.Б. Вайнштейн, И.И. Волков, В.М. Горленко, Г.А. Заварзин, М.В. Иванов, С.И. Кузнецов, Б.Б. Намсараев, Э.А. Остроумов, Н.В. Пименов, А.С. Саввичев, В. В. Jørgensen.

**Фактический материал и методы исследования:** В основу диссертации положены результаты исследований биогеохимии серы в воде и донных отложениях малых пресноводных озер юга Архангельской области, проводимые с 2008 по 2013 годы. Было отобрано и проанализировано 400 проб воды и 250 образцов донных отложений. Отбор и подготовка проб к анализу проводились по соответствующим методикам (Волков, 1990; ГОСТ 17.1.5.01-80; ГОСТ Р 51592-2000; Кононец, 2002; ПНДФ, 1998; Соколов, 1980).

**Достоверность и обоснованность результатов исследований, научных положений и выводов** обеспечиваются значительным объемом обработанного фактического материала натуральных и лабораторных исследований; подтверждаются данными экспериментальных исследований, полученными при использовании современного оборудования и средств измерений, методик количественного химического анализа с применением высокочувствительных инструментальных методов.

**Теоретической значимостью исследований** является дополнение представлений о биогеохимии серы во взаимосвязи с циклами углерода и железа в пресноводных водоемах.

**Практическая значимость результатов исследований:**

Данные, полученные в результате проведенных исследований, могут быть использованы для оценки экологического состояния водоемов в настоящее время и как сравнительный материал при изменении на них антропогенной нагрузки.

**Апробация работы и публикации:**

Основные положения диссертации изложены в 19 печатных работах, из них 4 в рецензируемых изданиях. Результаты исследований представлялись на Всероссийских конференциях по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2009» (Йошкар-Ола, 2009) и «Экоаналитика-2011» (Архангельск, 2011), Международном симпозиуме «Экология арктических и приарктических территорий» (Архангельск, 2010); Международной молодежной конференции «Экология-2011» (Архангельск, 2011), Международных Научных конференциях (Школах) по морской геологии «Геология морей и океанов» (Москва, 2011 и 2013), Всероссийском симпозиуме с международным участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах» (Петрозаводск, 2012), Всероссийском совещании «Современные проблемы геохимии», посвященном 95-летию со дня рождения академика Л.В.Таусона (с участием иностранных ученых) (Иркутск, 2012), Конференции с международным участием «Питьевая вода в XXI веке» (Иркутск, 2013), Всероссийской молодежной конференции «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, 2013), Всероссийской конференции с международным участием «Экологические проблемы северных регионов и пути их решения» (Апатиты, 2014).

**Личный вклад автора:**

Автором получены результаты исследования (за исключением особо оговоренных случаев), сформулированы цель и задачи исследования; в период экспедиционных работ выполнен отбор проб воды и донных осадков, проведена их подготовка к анализу; модифицирована методика определения растворенного

железа; получены и интерпретированы результаты определения количественного содержания органических углерода и азота, соединений восстановленной серы, сульфатов и реакционноспособного железа в воде и донных отложениях; проведена обработка экспериментальных данных.

Определение органического углерода выполнено сотрудником лаборатории экоаналитических исследований ИЭПС УрО РАН Ивахновой Р.Б. Численность сульфатредуцирующих бактерий в воде и донных отложениях определена кбн Забелиной С.А в лаборатории пресноводных и морских экосистем Института, радиохимические определения интенсивности сульфатредукции выполнены дбн Саввичевым А.С. (Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН). Данные по содержанию сульфатов в воде за 2008 год предоставлены кбн Широковой Л.С.

**Структура и объем диссертации:** Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, списка литературы (107 источников) и 3 приложений. Работа изложена на 216 страницах машинописного текста, основное содержание на 137 страницах; содержит 11 таблиц и 35 рисунков.

## **II. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследований.

Первая глава **«Обзор современного состояния вопроса исследования»** содержит общие сведения о сере; в ней дана характеристика серы как химического элемента; приведены данные о её распространенности в окружающей среде и показаны источники поступления в водоемы; рассмотрены превращения серы в ходе процессов ассимиляторной и диссимиляторной сульфатредукции; отражены свойства образующегося в ходе последнего процесса сероводорода; дана характеристика его производных; приведены факторы, влияющие на деятельность сульфатредуцирующих бактерий и протекание процесса сульфатредукции; показано экологическое значение процесса сульфатредукции для водоемов.

Во второй главе **«Физико-географическая характеристика региона исследования»** рассмотрены объекты исследования. Ими являются малые пресноводные низкоминерализованные не подверженные прямому антропогенному влиянию озера юга Архангельской области – Святое, Белое, Назаровское (Коношский район) и Масельгское, Вильно и Саргозеро (Каргопольский район), расположенные в среднетаежной климатической зоне, характеризующейся избыточным увлажнением. Большинство из них относятся к водосбору реки Онеги, впадающей в Онежский залив Белого моря. Исключением являются озера Масельгское и Саргозеро, принадлежащие бассейну Балтийского моря. Различаются группы озер по типу подстилающих отложений.

Кенозерские озера расположены на стыке двух геологических структур – Балтийского кристаллического щита и Русской плиты, где близко к поверхности подходят палеозойские породы пятого периода (Каменноугольная система). Отложения представлены морскими осадками с чередующимися слоями, главным образом, это известняки и песчано-глинистые отложения (БСЭ).

Ротковецкая группа озер находится на Русской плите. Казанский ярус верхнего отдела Пермской системы в типичном развитии распространен в пределах Русской плиты (Атлас, 1976; БСЭ) и состоит из морских, а в верхней части лагунных, преимущественно карбонатных, отложений (БСЭ).

Показано, что воды исследованных озер относятся к пресным низкоминерализованным (минерализация – от 35 до 190 мг/л).

Пробы были получены в ходе экспедиционных работ с 2008 по 2013 годы. Кратко охарактеризованы станции отбора и приведены методы отбора проб воды и донных отложений.

Третья глава «**Методы исследований**» отражает используемые методики при проведении исследований. В ней дано обоснование выбора методики определения форм реакционноспособного железа в воде и донных отложениях пресноводных водоемов. В работе использованы инструментальные методы химического анализа с применением – ВЭЖХ с кондуктометрическим детектированием для определения сульфатов в жидких матрицах (LC-20 Prominence, Shimadzu, Япония), элементного анализа (С,Н,N-анализатор «Hewlett-Packard», США) для определения углерода; фотометрические методы для определения сероводорода/сульфидов, форм неорганической серы, растворенного железа в воде и элементной серы в донных отложениях; титриметрия – пиритной и серы кислоторастворимых сульфидов, форм реакционноспособного железа в ДО; гравиметрия – сульфатной серы в донных осадках.

Анализ проводился автором (за исключением особо оговоренных и вышеупомянутых случаев) в Институте экологических проблем Севера Уральского отделения РАН (г. Архангельск) на базе лаборатории экоаналитических исследований.

Полученные данные обработаны в программе Microsoft Excel, Grapher 3.

Четвертая глава «**Распределение соединений серы в воде озер Кенозерского национального парка и геобиосферного стационара УрО РАН «Ротковец»**» раскрывает поведение соединений серы в воде изучаемых объектов.

#### ***4.1. Распределение сульфатов в воде озер КНП***

В данном разделе рассмотрено пространственно-временное распределение сульфатов в изучаемых малых озерах КНП.

На акватории озера Масельгского исследовались пробы воды на двух глубоководных (MG и PG) и двух мелководных (MUG и Pz5) станциях. Глубоководные станции ( $H_{\max} = 18-20$  м) в период зимней и летней межени стратифицированы – гипolimнион распространяется до 14 и 16 м (март и июль соответственно), на мелководных станциях ( $H_{\max} = 4-5$  м) анаэробный слой приурочен лишь к придонному горизонту или совсем отсутствует.

Среднее содержание сульфатов в воде озера Масельгское составляет 1,62 мг/л. Несколько большее значение концентраций сульфатов отмечено для зимнего периода исследований – 1,70 мг/л, летом количество этих ионов снижается в среднем до 1,56 мг/л (рис. 1).

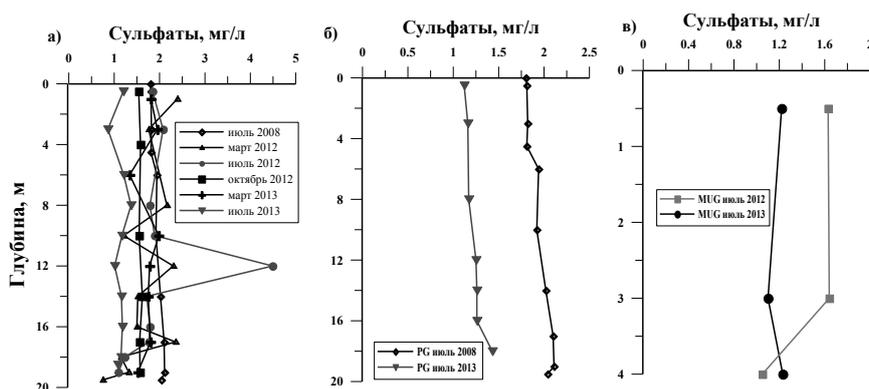


Рис. 1. Пространственное распределение сульфатов в воде озера Масельгское на глубоководных - MG (а) и PG (б); и мелководной MUG (в) станциях.

Содержание сульфатов также различно для двух глубоководных станций озера – в северной части (ст. MG) их количество равно в среднем 1,60, а в западной (ст. PG) – 1,70 мг/л (рис. 1 б); на мелководном участке (ст. MUG) немного меньше – 1,16 мг/л (рис. 1 в). Но в целом по всей акватории озера сульфаты распределены относительно равномерно и их концентрации не велики, что может свидетельствовать о схожести источников поступления данных ионов в озеро, прежде всего, с дождевыми и талыми водами.

Глубоководный участок в северной части озера (ст. MG) отличается разнообразным вертикальным профилем в распределении сульфатов (рис. 1 а). Наиболее значительные вариации в распределении сульфатов отмечены в 2012 году. Так, в период осенней гомотермии (октябрь), характеризующийся перемешиванием воды в водоеме, отмечено равномерное распределение этих ионов – концентрации их практически одинаковы во всех слоях воды, и изменяются в интервале 1,54-1,62 мг/л. Наблюдалось некоторое снижение содержания сульфатов по мере погружения к придонным горизонтам – от 2,00 до 1,00 мг/л (март) и от 2,50 до 0,75 мг/л (июль). Для горизонта 12 м зафиксирован максимум в содержании сульфатов по сравнению с прилегающими слоями водной толщи в оба климатических сезона - 2,30 мг/л в марте и 4,50 мг/л в июле, что в 2 и почти 4 раза соответственно превышает среднюю концентрацию этих ионов для эпилимниона данной глубоководной станции. Объяснение данной особенности связано, скорее всего, с деятельностью фототрофных серных бактерий, окисляющих диффундирующий сероводород. Этот горизонт воды расположен между аэробной и анаэробной зонами и служит нижней границей фотического слоя, то есть здесь создаются условия, оптимальные для развития данного вида микроорганизмов. В другие годы исследований концентрация сульфатов изменялась по водной толще на станции MG без явно выраженных максимумов, немного (в 1,2 раза) уменьшаясь к придонным горизонтам.

Среднее содержание сульфатов в воде озер Вильно и Саргозеро составляет 1,31 и 1,48 мг/л соответственно, что несколько меньше величины данного показателя для вод озера Масельгского. Данные ионы распределены по водной толще озер Вильно (ст. V1) и Саргозеро (ст. S1) относительно равномерно.

Анализ пространственно-временного распределения сульфатов в воде озер КНП выявил близость величины этого показателя для данных исследованных водоемов – во все периоды исследований она не превышала 2 мг/л. Несмотря на расположение изучаемых озер на разных геологических структурах, их воды содержат соизмеримые количества сульфатов. Это свидетельствует об общем и основном источнике их поступления – атмосферных осадках и талых водах (количества сульфатов, измеренные в отобранных нами пробах снега, составляли 1,2-2 мг/л).

#### **4.2 Распределение сульфатов в воде озер ГЭС «Ротковец»**

Среднее содержание сульфатов в воде озера Святое составляет 3,96 мг/л. Относительно повышенные содержания сульфатов – в среднем 5,10 мг/л, характерны для мелководной станции озера Smz (гл. 4,5 м); для глубоководного участка (ст. SV, гл. 16 м) их средняя концентрация составляла 3,45 мг/л. Максимально зарегистрированные концентрации также, как и для озер КНП, характерны для зимы (март), причем в это время их содержание выше более чем в 2 раза по сравнению с летним периодом. Для глубоководной станции максимум в вертикальном распределении сульфатов в зимний период выявлен на границе аэробной и анаэробной зон.

Система озер Назаровское-Белое отличается относительно большими значениями содержания сульфатов. Для оз. Назаровского количество сульфатов в среднем составляет 16,3 мг/л. В озере Белое, которое расположено южнее Назаровского и связано с ним протокой, – в среднем 12,41 мг/л. Нижние горизонты водной толщи обоих озер во все сезоны исследований обогащены сульфатами относительно поверхностных слоев – градиент концентраций этих ионов составляет от 13 до 22 мг/л, т.е. их содержание в придонных слоях увеличивается в среднем 1,6 раза.

При сравнении результатов по содержанию сульфатов в водах изучаемых озер с литературными данными для различного типа озер, не контактирующих с морскими водами (Хатчинсон, 1969; Кучинскене, 1988; Тимофеева, 1991; Намсараев, 2000; Пашкаускас, 2005; Карначук, 2006; Замана, 2007), можно отметить, что содержание данных ионов может быть расценено как очень малое для воды озер КНП (не более 2 мг/л) и небольшое для воды озер ГЭС «Ротковец» (от 4 до 16 мг/л).

#### **4.3. Распределение сероводорода (сульфидов) в воде озер КНП**

Для глубоководных станций (MG и PG) озера Масельгского средняя концентрация сульфидов (сероводорода) в воде составляет 6,80 мкг/л, при относительно большой вариабельности значений. Аэробная зона этих станций характеризуется отсутствием сероводорода и сульфидов, однако периодически отмечено присутствие микроколичеств (до 6 мкг/л) сероводорода вплоть до поверхностного слоя даже в летний период (Кокрятская, 2010; Титова, Кокрятская, 2013). Полученные результаты подтверждаются присутствием в этих же слоях элементной серы, которая образуется только в процессах окисления сульфидов. Аналитическое определение содержания сероводорода в кислородных водах связано с тем, что процессы его окисления протекают несколько медленнее, чем его образование. В гипolimнионе к придонным слоям отмечается увеличение концентраций сероводорода до 50 мкг/л. Причем эти

значения зафиксированы в летний период исследований. В период весенней и осенней гомотермии в результате перемешивания вод сероводород распределяется относительно равномерно по водному столбу, а концентрации его близки к минимальным.

В воде озер Вильно и Саргозеро тенденции в распределении сероводорода в целом сходны с таковыми на глубоководных станциях озера Масельского. Спорадически придонный слой содержит сероводорода до 30 мкг/л и 18 мкг/л для воды озер Вильно и Саргозеро соответственно. Связано это продуцирование с развитием сульфатредукции, несмотря на незначительную глубину водной толщи на станциях отбора. В зимний период – присутствие сероводорода в водной толще этих водоемов не зафиксировано вплоть до нижних горизонтов.

#### 4.4 Распределение сероводорода (сульфидов) в воде озер ГБС «Ротковец»

Сероводород и сульфиды присутствуют по всей водной толще глубоководной и мелководной станций озера Святое во все сезоны и годы исследований. Среднее содержание данных соединений несколько выше для мелководной станции (11,1 мкг/л) по сравнению с глубоководной (9,5 мкг/л). Летний период исследований отличается большими значениями сульфидов - в 1,5 и 2 раза относительно зимних концентраций для ст. Sv и Smz (рис. 2а-г).

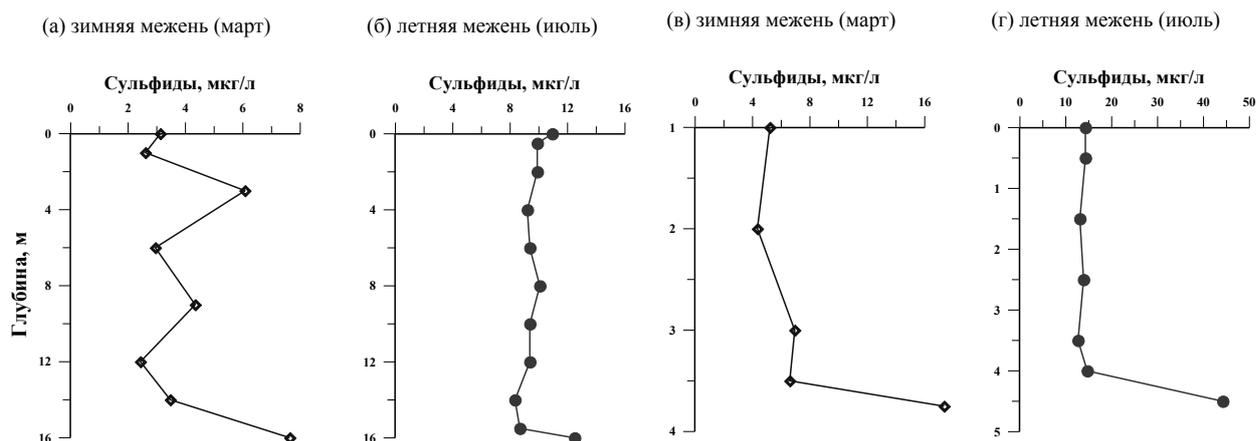


Рис. 2. Распределение сульфидов в воде озера Святое для глубоководной SV (а и б) и мелководной Smz (в и г) станций

Для глубоководной станции отмечено наличие максимума концентраций  $H_2S$  в аэробных верхних горизонтах воды. В зимний период он зафиксирован на глубине 3м (рис. 2 а), а в летний – в поверхностном 0,5 м слое воды (рис. 2 б). Для поверхностного горизонта зафиксирован и максимум концентраций элементарной серы при определении форм восстановленной серы 9,9 мкг/л по сравнению с нижележащим – 4,9 мкг/л.

Для мелководной ст. Smz обнаружено накопление  $H_2S$  в придонном слое воды (в 3-4 раза по сравнению с поверхностными горизонтами водной толщи) (рис. 2 в и г). Для придонного горизонта этой станции в летний период 2008 года отмечено максимальное для данного озера содержание сероводорода – 45 мкг/л (рис. 2 г). Необходимо отметить, что генерация сероводорода СРБ в этом случае сопровождается не снижением, а увеличением концентраций сульфатов.

Очевидно, существует источник поступления сульфатов в придонную воду, которым предположительно является их диффузия из донных отложений.

Для озера Белое максимальные концентрации сероводорода определены в период зимней межени, когда водная толща данного озера практически не содержит кислорода, а концентрации  $H_2S$  достигают 270 мкг/л в срединных слоях воды. В летний период максимальное количество  $H_2S$  – 95 мкг/л – в придонном горизонте.

В озере Назаровское в зимнюю межень при среднем содержании сульфидов 40 мкг/л, обнаружен максимум их концентрации 195 мкг/л в придонном горизонте. В летний период максимальные концентрации сероводорода достигают 600 мкг/л. Причем столь значительное продуцирование  $H_2S$  сопровождается не снижением, а почти синхронным увеличением концентраций сульфатов, как и для воды озера Святое.

Продуцирование сероводорода в придонных слоях воды исследованных озер КНП сопровождается уменьшением содержания сульфатов, что свидетельствует о протекании сульфатредукции. Однако низкие значения содержания сероводорода позволяют говорить о невысокой интенсивности процесса, наиболее вероятной причиной которой является низкое содержание сульфатов (менее 2 мг/л) в воде. Более полно лимитирующая роль сульфатов раскрыта в литературном обзоре данной работы.

Для озера Святого (ГБС «Ротковец») причиной, сдерживающей редукцию сульфатов также являются малые концентрации сульфатов (3,96 мг/л), и, кроме того, бóльшая цветность воды этого водоема по сравнению с остальными исследованными в данной работе. Как известно, цветность воды обычно обусловлена присутствием окрашенного органического вещества главным образом гуминовых и фульвовых кислот, а также наличием растворенного окисленного железа. Поступающие с водосбора гуминовые кислоты устойчивы к воздействию различных окислителей и деятельности микроорганизмов, то есть являются одним из трудноминерализуемых компонентов органического вещества. Поступающий свет из-за высокой цветности вод проникает лишь на незначительную глубину, что является препятствием для развития многих видов фототрофных микроорганизмов – прежде всего первичных продуцентов фитопланктона. Продуцирование ОВ в водной толще в виде легкоусвояемой органики затруднено. Так, например, в зимний период величины первичной продукции близки к нулю. В целом, для всех сезонов исследования деструкционные процессы в воде озера Святое протекают в незначительной степени (Широкова, 2008). Таким образом, обнаруженные в придонном горизонте СРБ не столь активны ввиду отсутствия в воде доступного органического вещества для их жизнедеятельности.

Озера Белое и Назаровское, содержащие в воде относительно большие количества сульфатов 12,41 и 16,34 мг/л соответственно, что не является фактором, сдерживающим сульфатредукцию, характеризуются и более высоким накоплением сероводорода – около 300 и 600 мкг/л. Помимо этого, в зимний период в придонных водах озера Белого выявлено наличие жизнеспособных СРБ в количестве до  $10^2$  кл/мл. Несмотря на это, появление  $H_2S$  в указанных количествах не сопровождается заметным сокращением количеств сульфатов,

что свидетельствует о наличии постоянно действующего источника их поступления в придонные горизонты воды, предположительно диффузии из донных отложений.

В пятой главе «*Распределение форм реакционноспособного железа в воде и донных отложениях исследуемых озер КНП и ГБС Ротковец*» рассматриваются количества и распределение железа в изучаемых объектах.

Во время зимней и летней межени общее содержание растворенного железа в толще аэробных вод глубоководной станции озера Масельгского (ст. МГ) в целом не велико и составляет в среднем 300 мкг/л. В анаэробной зоне концентрация железа возрастает в десятки и даже сотни раз. Столь высокое содержание растворенного железа в придонных слоях воды может быть связано как с выносом железосодержащих соединений с водосборных площадей, так и с его диффузией из поровой воды донных осадков. В оба периода исследований доминирующей формой железа в гиполимнионе данной станции является Fe(II), где низкая концентрация кислорода способствует устойчивости соединений железа в степени окисления +2.

В мелководных озерах Вильно и Саргозеро при наличии кислорода в водной толще вплоть до поверхности донных отложений количества растворенного реакционноспособного железа сопоставимы с содержанием его в поверхностных водах озера Масельгского. Однако, в подледный период для озера Вильно в придонных горизонтах водной толщи общее содержание железа могло достигать 3000 мкг/л. Для Саргозера общее содержание растворенного железа в пределах водного столба составляло 200-400 мкг/л, несколько возрастая в придонных слоях воды (до 620 мкг/л) за счет увеличения количества восстановленной формы.

Вода озер Святое и Назаровское содержит в среднем такие же количества растворенного железа, как и в Саргозере. В озере Белое обнаружены несколько большие количества железа, составляющие в среднем 950 мкг/л (максимум 3600 мкг/л) в основном за счет накопления его в зимний период. В это время в водной толще данного водоема наблюдаются анаэробные условия, что позволяет диффундирующему из донных отложений Fe(II) оставаться устойчивым.

Распределение реакционноспособного железа ( $Fe_{\text{реакц}}$ ) в донных осадках напрямую связано с их литологическими особенностями и морфологией озерной котловины. Для озера Масельгское (КНП) содержание реакционноспособного железа в твердой фазе донных отложений для глубоководных станций, выступающих в роли концентраторов поступающих веществ, составляет в среднем 5-7 % в расчете на сухой осадок и заметно выше, чем для осадков мелководных участков данного водоема (1,83 %), а также озер Вильно (1,55 %), Саргозеро (2,09 %) и ГБС Ротковец (Святое 2,45 %, Белое 2,96% и Назаровское 1,38 %). Мелководные станции данного озера отличаются между собой по распределению реакционноспособного железа. При смене осадков с илистых на глинистые наблюдается заметное - почти в 4 раза, снижение количеств железа. Отложения озер обеих групп озер, представленные илистыми грунтами, содержат максимальные концентрации железа в поверхностных горизонтах с тенденцией к уменьшению его количеств по мере погружения в толщу осадков и доминированием восстановленной формы в составе  $Fe_{\text{реакц}}$ .

На соотношение форм железа в донных отложениях влияет как их перераспределение в осадке, так и обмен с иловой и поверхностной водой, что характерно для донных отложений всех исследуемых озер, а рассмотрено, в данном случае, на примере осадков озера Вильно.

Для донных отложений этого водоема по мере углубления в толщу отложений наблюдается изменение в содержании обеих форм реакционноспособного железа с преобладанием той или иной формы в разных горизонтах осадков (рис. 3 а и б). Причем чаще всего уменьшение концентрации одной из них приводило к увеличению ее для другой в оба периода наблюдений. Содержание восстановленной формы железа в иловой воде донных осадков в марте по мере погружения в толщу отложений увеличивалось почти от 0 до 5000 мкг/л; в июле наблюдалась такая же тенденция, но концентрация этой формы была несколько ниже от 260 до 1400 мкг/л (рис. 3 в), но она доминировала над окисленной по всей толще осадков. Минимальное количество Fe(II) зафиксировано в поверхностном горизонте отложений, на поверхности осадка фиксируется явно выраженный окисленный слой.

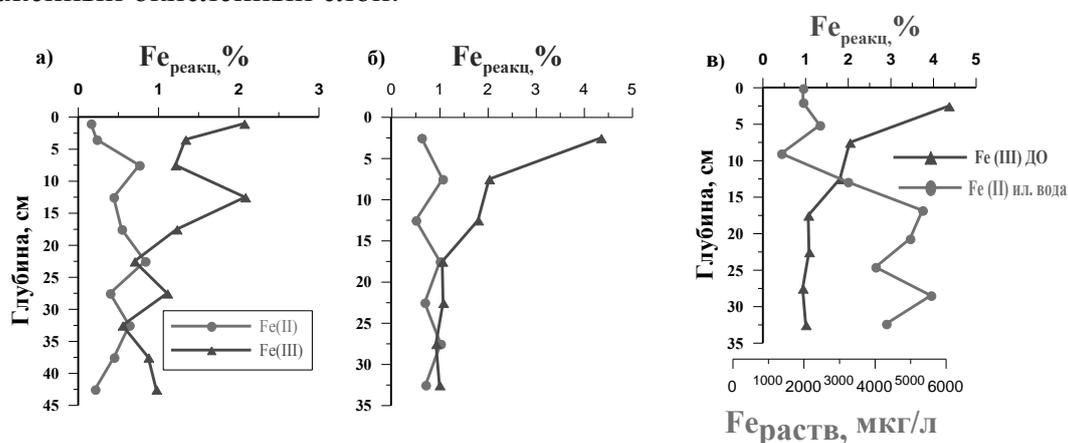


Рис.3. Перераспределение реакционноспособного железа в толще отложений в марте (а) и июле (б) и обмен железом между осадком и иловой водой (в) озера Вильно

Содержание железа в иловой воде отложений озера Масельгского для глубоководных станций составляет в среднем более 14000 мкг/л, достигая значений 70000 мкг/л, для мелководных станций оно несколько меньше – в среднем 7500 мкг/л; для озера Саргозеро эта величина около 1500 мкг/л.

В отложениях озер ГЭС «Ротковец» Святое (ст. Smz), Белое и Назаровское жидкая фаза содержит минимальные количества реакционноспособного железа 200-300 мкг/л, вплоть до полного его исчерпания. На глубоководной станции озера Святого (ст. Sv) в иловой воде железо присутствует в больших количествах, составляет в среднем 3200 мкг/л.

Таким образом, в донных отложениях озер КНП и глубоководной станции озера Святое (ГЭС «Ротковец») как в твердой, так и в жидкой фазах существует достаточный запас реакционноспособного железа, в то время как отложения мелководных озер Белое и Назаровское содержат малое количество  $Fe_{\text{реакц}}$  (не

более 2 % в твердой фазе) с практически полным его исчерпанием в жидкой фазе.

В шестой главе «*Распределение органического углерода в донных отложениях озер КНП и ГЭС «Ротковец»*» речь идет о количествах углерода в донных осадках исследуемых озер. Донные отложения всех исследованных озер содержат углерод, органическая часть его составляет более 80 % от общего содержания. В распределении  $C_{орг}$  в толще осадков всех исследуемых озер прослеживаются общие закономерности.

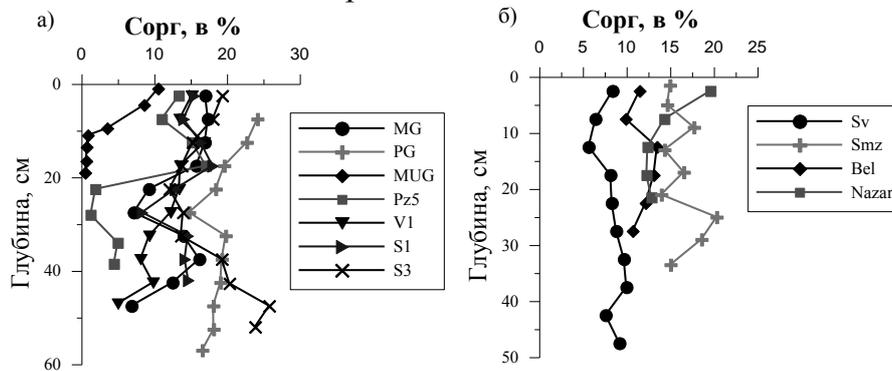


Рис. 4. Распределение органического углерода в донных отложениях озер КНП (а) и ГЭС «Ротковец» (б)

Содержание органического углерода в донных отложениях в среднем для всех исследованных озер находится в интервале 10-14 % (здесь и далее в расчете на сухой осадок) (рис. 4). Исключение составляют глубоководная станция озера Масельгского (ст. PG), где его содержание несколько выше – 17 %, а также мелководные станции этого же водоема (MUG и Pz5), где содержание  $C_{орг}$  составляет всего 3,40 и 8,27 % из-за особенностей литологического состава осадков (смена илистых отложений на глинистые).

Для всех илистых осадков исследуемых озер КНП отмечена тенденция к монотонному уменьшению  $C_{орг}$  по мере углубления в их толщу, достигая для отложений некоторых станций 50%-ного сокращения его количества (рис. 4 а).

Донные отложения озер ГЭС «Ротковец» по распределению ОВ не сходны как с осадками водоемов КНП, так и между собой. Общей отличительной их чертой является более высокая доля органической составляющей в накопленном ОВ – достигающая 95 %, то есть доля неорганического углерода, который принято выражать через  $CaCO_3$ , крайне мала - в среднем 8 %. Содержание  $C_{орг}$  в осадках обеих станций озера Святое (максимально до 14, в среднем 8 %) несколько меньше, чем для других Ротковецких озер – Белого и Назаровского, для которых содержание органического углерода достигает 23%, при среднем значении 14 %. Снижение  $C_{орг}$  в толще отложений по сравнению с поверхностными слоями отмечается, но определенных закономерностей не выявлено, чаще всего, по мере углубления в толщу отложений количество  $C_{орг}$  для этих озер практически не меняется (рис. 4 б).

Таким образом, для отложений всех исследованных озер содержание органического углерода составляет в среднем 10-14 % в расчете на сухое вещество осадка. В целом, по количественным характеристикам ОВ в донных

отложениях исследуемых озер КНП и ГБС «Ротковец» не должно выступать сдерживающим фактором для протекания процесса сульфатредукции.

Седьмая глава «*Распределение форм серы в донных отложениях исследуемых озер КНП и ГБС «Ротковец»*» посвящена геохимии серы в донных осадках изучаемых озер. Общее содержание серы в отложениях исследуемых озер различно. Среднее значение составляет 0,91 % (здесь и далее в расчете на сухой осадок).

Наиболее высоким общим содержанием серы характеризуются донные осадки озер Ротковецкой группы - в озерах Белое и Назаровское её количества достигают 3-4 %. Наименьшие ее концентрации отмечены для осадков мелководной станции МУГ озера Масельское (КНП), что обусловлено литологическим составом данных отложений. Грунты же глубоководных участков этого озера, аккумулируя поступающие вещества, содержат больше общей серы в среднем в 3 раза, чем его мелководные участки.

Для озер Святое и Саргозеро такая закономерность не установлена. Отложения мелководного участка озера Святое (Smz) содержат в среднем почти в 2 раза больше данного элемента по сравнению с глубоководной частью. Отчасти, это связано с большей антропогенной нагруженностью северной части озера, об этом же свидетельствуют данные по несколько большему количеству органического углерода (рис. 4 б). Но все-таки в отличие от отложений мелководной станции Саргозера для донных осадков станции Smz озера Святого преимущественным источником серы выступают сульфаты, диффундирующие из подземных вод.

Неглубокая станция Саргозера (S3) обогащена серой в 4 раза по сравнению с его глубоководным участком (ст. S1). Даная станция расположена в заливе в южной части озера, в более гидродинамически спокойном месте. Здесь на мелководье создаются благоприятные условия для произрастания различного рода растительности как водной, так и наземной, которая при отмирании вносит существенный вклад в органическое вещество отложений. В целом на этом участке количество ОВ (в частности  $C_{орг}$ ) в среднем в 1,4 раза больше, чем в осадках глубоководной части. А доля органической составляющей превышает 99% от общего его содержания в грунте. Поступление соединений серы независимо или совместно с органическим веществом, его качественный состав приводят к активизации процесса сульфатредукции на мелководном участке Саргозера в сравнении с его глубоководной частью, к увеличению содержания восстановленных форм серы и, как следствие, увеличению её общего количества.

Общая сера включает в себя соединения восстановленной серы ( $\sum S_{H_2S}$ ) - продукты трансформации бактериального сероводорода, куда входят кислоторастворимые сульфиды ( $S^{2-}$ ), элементная ( $S^0$ ), пиритная сера ( $S_{пирит}$ ), сера в составе органических соединений ( $S_{орг}$ ) (Остроумов, 1953) и остаточные сульфаты ( $SO_4^{2-}$ ). Величина  $\sum S_{H_2S}$  может быть использована для оценки продуктивности процесса сульфатредукции, что в свою очередь позволяет оценить степень риска возникновения заморных явлений, которые ведут к нарушению экологического равновесия в экосистемах, и устойчивости функционирования водной экосистемы в этом случае.

В донных отложениях среди соединений серы сульфаты составляют менее 50% от общего ее содержания. Среднее их количество – 0,16% для озер КНП и 0,47% для Ротковецких озер. По используемой нами методике (Волков, 1980) определяется суммарное количество сульфатов, присутствующих как в жидкой, так и твердой фазах осадков. Расход сульфатов иловых вод на процесс сульфатредукции поддерживается переходом  $SO_4^{2-}$  в иловую воду из твердой фазы (Волков, 1984). Наиболее важным фактором для протекания и активизации процесса сульфатредукции наряду с обеспеченностью органическим веществом является содержание сульфатов в иловых водах.

Таблица 1

Усредненные значения содержания  $\Sigma SH_2S$  в донных отложениях и распределение форм в ее составе и сульфатов в твердой фазе и иловой воде

Озеро	Станция	$\Sigma SH_2S$ %	Доля $\Sigma SH_2S$ от общей серы, %	Содержание форм, в % от $\Sigma SH_2S$				$SO_4^{2-}$ , %	$SO_4^{2-}$ , мг/л	
				$S^{2-}$	$S^0$	$S_{\text{пирит}}$	$S_{\text{орг}}$		зима	лето
Масельгское	MG	0,30	66	7	5	16	72	0,16	4,22	1,00
	PG	0,35	55	5	3	18	74	0,29	-	-
	MUG	0,04	69	9	2	31	58	0,02	-	-
	Pz5	0,19	61	3	2	26	69	0,12	-	-
Вильно	V1	0,18	69	5	2	16	77	0,07	1,78	-
Саргозеро	S1	0,17	69	3	3	18	76	0,08	1,41	-
	S3	0,36	50	4	1	26	69	0,36	-	-
Святое	Sv	0,23	73	9	6	23	62	0,09	1185	-
	Smz	0,41	71	2	5	22	71	0,17	1985	-
Белое	Bel	2,90	72	1	2	52	45	1,16	11881	-
Назаровское	Nazar	1,68	79	0	1	41	58	0,45	-	-

«-» – нет данных

Для озер КНП (Вильно и Саргозеро) среднее количество сульфатов в иловой воде составляет немногим более 1 мг/л (таблица 1), что близко концентрациям этих ионов в водной толще данных водоемов. Для глубоководной станции озера Масельгского сульфатов в иловой воде в 2,5-3 раза больше, чем в поверхностной воде, но и эти значения не велики.

Иловая вода грунтов Ротковецких озер значительно обогащена сульфатами - их количества почти в 1000 раз больше, чем для водоемов КНП. Отложения озера Белое отличается очень большими концентрациями сульфатов в иловой воде – их среднее количество в зимний период достигает 11000 мг/л (11 г/л). Подобные значения отмечены, например, для гиперсоленого озера Ярылгач (Крым) (Соколова, 2004, 2009) и соленого меромиктического озера Ши́ра (Пименов, 2003). Высокий уровень содержания сульфатов сказывается на количестве соединений восстановленной серы в отложениях - для этого водоема этот показатель наибольший и в среднем составляет 2,90 % (таблица 1), что в 1,7

раза больше  $\sum \text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  для отложений озера Назаровского, в 10 раз больше по сравнению с оз. Святое и озер КНП.

Для большинства изученных озер (за исключением озера Святое) наиболее высокое содержание  $\sum \text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  и максимальная интенсивность сульфатредукции наблюдаются в поверхностных горизонтах отложений в летний период и связаны с увеличением температуры в водной толще и поступлением бóльших количеств лабильного ОВ на дно в ходе седиментации в период открытой воды.

Доминирующей формой среди соединений восстановленной серы в осадках озер Масельгское, Вильно, Саргозеро (КНП) и Святое (Ротковец), является органическая. Образование органических производных серы происходит при взаимодействии элементарной серы (или сероводорода) с продуктами процесса метаморфизма органического вещества в диагенезе осадков. Кроме того, органическая сера присутствует также в живых организмах, например, в составе белков. Отделить эту биогенную серу от полученной в ходе диагенетических преобразований при проведении аналитического определения не представляется возможным, поэтому речь идет о сумме этих обеих составляющих органической серы.

Далее по значимости вклада в общее содержание восстановленной серы в осадках следуют сульфидные формы (пирит и моносульфид) (таблица 1), образующиеся при взаимодействии бактериального сероводорода с железом. Таким образом, реакционноспособное железо является одним из основных факторов, определяющих продуктивность процесса бактериальной сульфатредукции и, следовательно, накопление восстановленной серы в осадках. Отличительной особенностью отложений озера Белое является доминирование в составе соединений восстановленной серы пирита - в среднем 52 % от  $\sum \text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  (таблица 1, рис. 5), достигая в отдельных случаях 90 %. Такое распределение форм характерно для морских осадков (Волков, 1984).

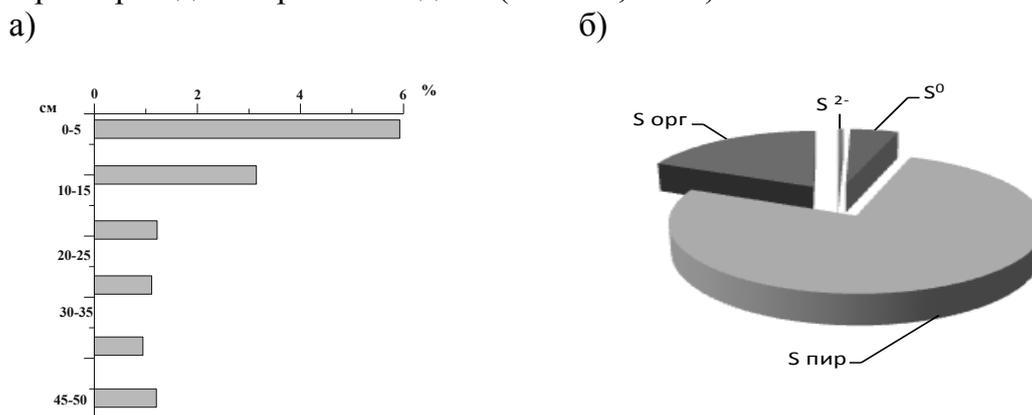


Рис. 5. Распределение соединений восстановленной серы в толще отложений (а) и распределение форм в ее составе в поверхностном горизонте осадков (б) озера Белое

Таким образом, для донных отложений озер ГЭС «Ротковец» активному протеканию сульфатредукции способствуют большие концентрации сульфатов в иловых водах и обеспеченность органическим веществом в твердой фазе,

фактором сдерживающим активизацию процесса может выступать только качественней состав поступающего органического вещества.

Для мелководных озер КНП лимитирующим фактором протекания сульфатредукции являются в большей степени малые концентрации сульфатов. В иловых водах донных осадков глубоководных станций озера Масельгского, выступающих в роли аккумуляторов поступающих веществ, содержание сульфатов несколько больше, чем на мелководье. Скорость протекания сульфатредукции в поверхностном горизонте осадков на станции МG озера Масельгского (КНП) составляла 1,21 мг S / (дм<sup>3</sup> сутки) (Кокрятская, 2012), что всего лишь в 2 раза меньше, чем для глубоководной станции озера Святое (ГБС «Ротковец») – 2,05 мг S / (дм<sup>3</sup> сутки) (Забелина, 2012), в иловой воде которой концентрация сульфатов в сотни раз больше таковых для отложений Масельгского.

В заключение работы представлены следующие **выводы**:

1. Рассмотрено пространственно-временное распределение сульфатов в воде озер Кенозерского национального парка Масельгское, Вильно, Саргозеро и ГБС «Ротковец» Святое, Белое и Назаровское. Выявлено, что, несмотря на расположение водоемов КНП на разных геологических структурах, концентрация этих ионов близка для водной толщи озер, и она не превышает за все годы и во все периоды исследований 2 мг/л. В виду отсутствия прямой антропогенной нагрузки основным источником поступления сульфатов служат атмосферные осадки и талые воды. Количество сульфатов для озер ГБС в среднем в 2 (оз. Святое) – 10 (оз. Белое и Назаровское) раз выше по сравнению с озерами КНП. Наиболее вероятным источником их дополнительного поступления является диффузия из донных осадков.

2. В придонных слоях воды исследованных озер КНП прослеживается тенденция к продуцированию сероводорода, сопровождающемуся сокращением количеств сульфатов, низкое содержание которых в водах данных водоемов является сдерживающим фактором для активизации процесса сульфатредукции. В озерах Белое и Назаровское появление бóльших количеств сероводорода не сопровождается заметным сокращением количества сульфатов, следовательно, их поступление превышает расходование на восстановление.

3. Среднее значение содержания общей серы в донных осадках составляет 0,91 % (в расчете на сухой осадок). Максимальное количество соединений восстановленной серы в большинстве случаев (за период исследований с 2008 по 2013 годы) отмечено для поверхностных горизонтов отложений. Для донных осадков большинства исследуемых озер доминирующей формой среди  $\sum\text{S}_n\text{S}$  выступает органическая сера (биогенного и диагенетического генезиса). Исключение составляют осадки озера Белое, отличающиеся наибольшими количествами как общей, так и восстановленной серы, среди которой преобладающей формой является пирит, вплоть до 90 % от  $\sum\text{S}_n\text{S}$ .

4. Ввиду большой обогащенности донных отложений органическим веществом всех исследуемых озер (в среднем 10-14 % в расчете на сухое вещество осадков), количественное содержание органического углерода не выступает сдерживающим сульфатредукцию фактором. Лимитирующими факторами для протекания сульфатредукции в донных отложениях исследованных озер выступают, прежде всего, количества сульфатов в иловых водах и их запасы в твердой фазе осадков, а также качественный состав поступающего на дно в ходе седиментации органического вещества.

5. По полученным количественным данным распределения соединений восстановленной серы выявлено, что сульфатредукция протекает и в отложениях пресноводных низкоминерализованных озер, не подверженных прямому антропогенному воздействию. В кенозерских водоемах существует значительный запас железа, препятствующего поступлению больших количеств сероводорода в водную толщу даже при значительной скорости сульфатредукции. Показано, что ротковецкие озера более уязвимы к активизации процесса сульфатредукции: количество, образующегося сероводорода, превышает содержание растворенного железа (о чем свидетельствует полное его отсутствие в иловых водах озера Белого и минимальное содержание в осадках озера Святого в летний период) и он в значительных количествах поступает в водную толщу, приводя к сезонным заморным явлениям и нарушению экологического баланса.

### **III. СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Титова, К.В. Соединения серы в воде и донных осадках малых озер юго-запада Архангельской области / К.В. Титова, Н.М. Кокрятская // Вестник Московского государственного областного университета. – 2013. – №2. – С.101-105. (0,32/0,26 п.л.)
2. Титова, К.В. Распределение реакционноспособного железа в донных отложениях малых озер / К.В. Титова, Н.М. Кокрятская // Вестник Северного (Арктического) федерального университета. – 2013. – № 2. – С.49-54. (0,32/0,26 п.л.)
3. Титова, К.В. Оптимизация методики определения растворенного железа с использованием феррозина в пресноводных озерах / К.В. Титова, Н.М. Кокрятская // Вода. Химия и экология. – 2013. – №10. – С.85-89. (0,36/0,28 п.л.)
4. Титова, К.В. Сульфатредукция в донных отложениях озера Святое (юг Архангельской области) / К.В. Титова, Н.М. Кокрятская // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014. – № 1 (84). – С. 52-56. (0,36/0,28 п.л.)
5. Титова, К.В. Фотометрическое определение серы при анализе донных отложений / К. В. Титова, Н.М. Кокрятская // Экоаналитика-2009: VII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды. – Йошкар-Ола: Изд-во Марийского государственного университета – 2009. – С.112-113. (0,1/0,05 п.л.)

6. Титова, К.В. Восстановленная сера в донных отложениях малых озер Архангельской области / К.В. Титова // Современные проблемы геохимии: Материалы конференции молодых ученых. – Иркутск: Изд-во Института географии им. В. Б. Сочавы СО РАН – 2009. – С.186-189. (0,2 п.л.)
7. Титова, К.В. Процесс сульфатредукции, как составная часть биогеохимического цикла серы лимнических экосистем (на примере озера Масельгского, Кенозерский национальный парк, Архангельская область) / Н.М. Кокрятская, К.В. Титова // Материалы международного симпозиума «Экология арктических и практических территорий». – Архангельск: Изд-во Архангельского государственного технического университета – 2010. – С. 86-88. (0,21/0,07 п.л.)
8. Титова, К.В. Изучение геохимического поведения серы в озере Белом (геобиосферный стационар Ротковец, Архангельская область) / К.В. Титова, Н.М. Кокрятская // Материалы международного симпозиума «Экология арктических и практических территорий». – Архангельск: Изд-во Архангельского государственного технического университета – 2010. – С. 125-128. (0,21/0,14 п.л.)
9. Титова, К.В. Определение реакционноспособного железа в донных отложениях озера Масельгского / К.В. Титова, Н.М. Кокрятская // Материалы докладов IV Международной молодежной научной конференции «Экология-2011». – Архангельск: Изд-во Северного (Арктического) федерального университета – 2011. – С. 115-117. (0,1/0,07 п.л.)
10. Титова, К.В. Реакционноспособное железо в донных отложениях малых озер Архангельской области (озеро Масельгское, Кенозерский национальный парк) / К.В. Титова // Современные проблемы геохимии: Материалы конференции молодых ученых. – Иркутск: Изд-во Института географии им. В. Б. Сочавы СО РАН – 2011. – С. 203-205. (0,16 п.л.)
11. Титова, К.В. Реакционноспособное железо в воде и донных осадках малых озер водосборного бассейна Белого моря / К.В. Титова, Н.М. Кокрятская // Материалы XIX международной научной конференции (Школы) по морской геологии «Геология морей и океанов». – Москва: Изд-во Геос – 2011. – Т.4. – С.162-166. (0,22/0,18 п.л.)
12. Титова, К.В. Биогеохимические процессы цикла серы в деструкции органического вещества в малых озерах (Архангельская область) / Н.М. Кокрятская, К.В. Титова, С.А. Забелина, А.В. Чупаков, К.В. Филина // Материалы всероссийского симпозиума с международным участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах». – Петрозаводск: Изд-во Карельского научного центра РАН – 2012. – С.387-391. (0,4/0,08 п.л.)
13. Титова, К.В. Процессы диагенеза на примере сульфатредукции в донных осадках озер Ротковецкой группы / Н.М. Кокрятская, К.В. Титова // Экология и геологические изменения в окружающей среде северных регионов: Материалы докладов всероссийской конференции с международным участием. – Архангельск: Типография №2 – 2012. – С.117-120. (0,21/0,1 п.л.)

14. Титова, К.В. Сравнение способов извлечения форм железа из донных осадков при изучении биогеохимических процессов в водных экосистемах / К.В. Титова, Н.М. Кокрятская // Материалы Всероссийского совещания «Современные проблемы геохимии», посвященного 95-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона (с участием иностранных ученых). – Иркутск: Изд-во Института географии им. В. Б. Сочавы СО РАН – 2013. – С.279-281. (0,25/0,20 п.л.)
15. Титова, К.В. Распределение соединений серы как результат протекания процесса сульфатредукции в воде малых озер Архангельской области / К.В. Титова, Н.М. Кокрятская // Питьевая вода в XXI веке: Материалы научно-практической конференции с международным участием. – Иркутск: Изд-во Института географии им. В. Б. Сочавы СО РАН – 2013. – С. 81-83. (0,26/0,2 п.л.)
16. Титова, К.В. Сера в донных осадках озера Святое / К.В. Титова, Н.М. Кокрятская // Материалы Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы геохимии». – Иркутск: Изд-во Института географии им. В. Б. Сочавы СО РАН – 2013. – С. 111-112. (0,15/0,07 п.л.)
17. Титова, К.В. Геохимическое поведение реакционноспособного железа в воде и донных отложениях озера Белое (Архангельская область) / К.В. Титова, Н.М. Кокрятская // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения: Материалы V Всероссийской научной конференции с международным участием. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН – 2014. – С. 136-137. (0,15/0,1 п.л.)
18. Титова, К.В. Процесс сульфатредукции и распределение водной взвеси в малых озерах Кенозерского Национального Парка, Архангельская область / Н.М. Кокрятская, К.В. Титова, В.П. Шевченко/ Юдахинские чтения. Геодинамика и экология Баренц-региона в XXI в.: Материалы докладов Всероссийской конференции с международным участием. – Архангельск: ОМ-медиа – 2014. – С. 102-106. (0,24/0,04 п.л.)
19. Титова, К.В. Пространственно-временное распределение содержания реакционноспособного железа в донных отложениях озера Святое (Коношский район Архангельской области) / К.В. Титова, Н.М. Кокрятская // Юдахинские чтения. Геодинамика и экология Баренц-региона в XXI в.: Материалы докладов Всероссийской конференции с международным участием. – Архангельск: ОМ-медиа – 2014. – С.261-265. (0,24/0,2 п.л.)