

Wpływ warunków tlenowych na formy siarki w osadach Zatoki Gdańskiej

Joanna Kielczewska

Morze Bałtyckie, ze względu na swoje położenie oraz niewielkie wymiany wód z oceanem i duży dopływ rzeczny jest szczególnie narażone na działanie antropopresji. Jednym z głównych problemów jest eutrofizacja, która w konsekwencji prowadzi m.in. do występowania niedoborów tlenowych w wodach przydennych, co sprzyja m.in. do beztlenowej degradacji materii organicznej na drodze bakteryjnej redukcji siarczanów. Podczas tego procesu jony siarczanowe pełni rolę akceptora elektronowego, w wyniku czego wzrasta stężenie jonów amonowych, fosforanowych, siarczkowych oraz wodoroweglanowych w wodach porowych. Ponadto jony te mogą być również zużywane w procesach utleniania metanu.

Biogeochemiczna transformacja materii organicznej zdeponowana w osadach jest m.in. dzięki aktywności bakterii redukujących siarczany (m.in. *Desulfobacter*, *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*). Siarczki powstające w wyniku tego procesu mogą reagować z jonami metali tworząc nierozpuszczalne sole, warunkując tym samym ich biodostępność oraz toksyczność. Człony siarczków mogą gwałtownie reagować z kationami żelaza tworząc w pierwszej kolejności tetragonalny FeS oraz Fe₂S₄, a później piryt, który jest jednym z najtrwalszych związków siarki i żelaza w środowisku beztlenowym.

Najbardziej toksyczną formą siarki w środowisku wodnym jest siarkowodor, który ze względu na swoje właściwości warunkuje rozmieszczenie organizmów morskich. Kierunek przemian tego związku zależy od pH, zasolenia oraz warunków tlenowych. Dokładny mechanizm utleniania siarkowodoru nie został do końca wyjaśniony, wiadomo jednak, że podczas tej reakcji powstają m.in. siarczany (IV), tioniany, ditioniany, a także siarka elementarna. Może ona ulegać dalszym przemianom, w rezultacie tworząc polisiarczki.

Celowo podjęta tematu specjacji siarki w osadach morskich była podjęta nielicznymi pracami podejmującymi to zagadnienie w Basenie Gdańskim. Ponadto, w wyniku obecnie zachodzących zmian klimatu przewiduje się większe opady, które mogą prowadzić do wysłodzenia Morza Bałtyckiego, czego skutkiem będzie zmniejszenie stężenia siarczanów. Poza tym wzrost obszarów o niskiej zawartości tlenu lub stref beztlenowych wraz ze zwiększoną ilością materii organicznej przyczyni się do zmian w kręgu niektórych

pierwiastków, w tym w glą, fosforu, elaza oraz siarki, a tak e zwi zanych z nimi toksycznych metali, np. rt ci. Zmiany w procesach hydrologicznych oraz biogeochemicznych w Morzu Bałtyckim zwracaj uwag na wa no zredukowanych form siarki, których roli nie mo na pomija .

Głównym celem pracy była optymalizacja metody oznaczania form siarki oraz analiza ich st enia w osadach Zatoki Gda skiej na tle zró nicowanych warunków hydrodynamicznych oraz tlenowych w wodzie naddennej.

Obszary obj te badaniami charakteryzowały si odmiennymi warunkami rodowiskowymi. Wybrane stacje badawcze reprezentowały:

- dno erozyjne o bardzo dobrych warunkach tlenowych oraz ci głej aktywno ci fizycznej wód uniemo liwiaj cej depozycj ziaren;
- dno erozyjno-transportowe z przewa aj cymi dobrymi warunkami tlenowymi i dosy silnej dynamice wód przydennych;
- dno akumulacyjne o wzgl dnie dobrych warunkach tlenowych;
- dno akumulacyjne, gdzie przez wi ksz cz roku wyst puj niedobory tlenowe lub warunki beztlenowe.

Próbki wód naddennych, osadów oraz wód porowych z pi tnastu stacji pomiarowych usytuowanych na obszarze Zatoki Gda skiej pomi dzy izobat 40 m a 110 m pobrano podczas rejsów naukowo – badawczych na jednostce Instytutu Oceanografii UG *k/h „Oceanograf 2”* oraz na okr tach Marynarki Wojennej RP *ORP „Heweliusz”* i *ORP „Arctowski”* w 2010 r. (marzec, wrzesie), 2011 r. (marzec, czerwiec, wrzesie), 2012 r. (marzec) i 2013 r. (wrzesie /pa dziernik). Badania w strefie brzegowej Zatoki Puckiej prowadzono na pi ciu stacjach zlokalizowanych wzdłu Półwyspu Helskiego – we Władysławowie, w Chałupach, Ku nicy, Jastarni oraz Helu. Próbki pobrano w czerwcu, sierpniu, pa dzierniku oraz w listopadzie 2012 roku, a tak e w marcu i maju 2013 r. Dodatkowo na stacji Hel, w celu zbadania krótkookresowych zmian chemizmu osadów morskich, próbki pobierano codziennie od 20 do 31 sierpnia 2012 r., z wyj tkiem 27 sierpnia 2012 r. z powodu bardzo niesprzyjaj cych warunków atmosferycznych. Ł cznie przeanalizowano próbki wód naddennych, osadów oraz wód porowych z 20 stacji badawczych.

Rdzenie osadów z gł bszej strefy Zatoki Gda skiej pobrano za pomoc sondy rdzeniowej typu Niemistö oraz Rumohr Lot, a wody porowe odzyskano za pomoc próbników typu Rhizon[®], dlatego te nie wymagały dodatkowego filtrowania. Osady pobrane na stacjach badawczych zlokalizowanych w płytkowodnej strefie Zatoki Puckiej wzdłu Półwyspu Helskiego pobrano r czn sond rdzeniow , a wody porowe z osadów

piaszczystych odzyskano bezpo rednio w terenie za pomoc kamieni napowietrzaj cych ze strzykawkami. W laboratorium, gdy istniała konieczno , próbki filtrowano przez filtry z włókna szklanego Whatman GF/F o rednicy porów ok. 0,7 μm .

W wodach naddennych wykonano pomiar temperatury oraz zasolenia. Na stacjach w obr bie Zatoki Gda skiej parametry te zmierzono za pomoc sondy CTD, a w strefie płytkowodnej przy u yciu konduktometru laboratoryjnego. Dodatkowo we wszystkich próbkach wykonano pomiar pH miernikiem wieloparametrowym Eijkelkamp oraz oznaczono st enie tlenu rozpuszczonego metod Winklera. W osadach dennych oznaczono wilgotno (W) oraz zawarto materii organicznej wyra on strat po pra eniu (LOI) (suszenie/pra enie próbek odpowiednio w 105°C lub 550°C). Ponadto, próbki poddano analizie na zawarto azotu całkowitego, w gla całkowitego i organicznego, po wcze niejszym usuni ciu w glanów 1M kwasem chlorowodorowym, wykorzystuj c analizator elementarny CHNS/O Perkin Elmer 2400. St enie siarki elementarnej, siarki usuwanej kwasem chlorowodorowym i całkowitej redukowalnej siarki str cono w postaci siarczku srebra. Istot analizy siarki całkowitej, siarki siarczanowej i organicznej było przeprowadzenie tych form w siarczany poprzez utlenianie mieszanin Eschki, a nast pnie str enie jako BaSO_4 . Powstały Ag_2S oraz BaSO_4 oznaczono metod wagow odpowiednio na s czkach Whatman 42 oraz S&S blue ribbon 589³. Substancje biogeniczne, siarkowodór oraz siarczany analizowano metodami spektrofotometrycznymi.

Liczebno populacji bakterii redukuj cych siarczany (SRB) oszacowano zarówno w próbkach osadów mulistych, w których zastosowano metod Real-Time PCR, jak i piaszczystych poprzez oznaczanie najbardziej prawdopodobnej liczby bakterii (NPL) oraz wykorzystuj c biodetektory SRB-BARTTM firmy HACH.

St enie siarki całkowitej w osadzie jest silnie zwi zane z typem dna, co wi e si równie z gł boko ci stacji. Najni sze st enie siarki całkowitej (0,04 mg g^{-1} s.m.), zmierzono w osadach piaszczystych w strefie brzegowej Zatoki Puckiej, a najwy sze (22,9 mg g^{-1} s.m.) w drobnoziarnistych osadach zachodniej cz ci Gł bi Gda skiej, co ma zwi zek ze zmian warunków hydrodynamicznych oraz procesami sedymentacyjnymi. Ponadto, w 10 cm warstwie osadów płytkowodnej strefy Zatoki Puckiej st enie siarki całkowitej zmieniało si sezonowo. Najwy sze st enie zmierzono w czerwcu (0,59 mg g^{-1} s.m.), natomiast po okresie wegetacyjnym obserwowano trend usuwania siarki całkowitej ze rodowiska morskiego – w listopadzie osady zawierały rednio o 80% mniej tego pierwiastka. Było to spowodowane szybkim tempem mineralizacji materii organicznej oraz intensywn zmienno ci warunków hydrodynamicznych.

W strefie brzegowej Zatoki Puckiej panowały dobre warunki tlenowe, mimo to odnotowano okazjonalne występowanie siarkowodoru (do $165 \mu\text{mol dm}^{-3}$) w wodach interstycjalnych. Obecność tego związku była wynikiem wysokiej temperatury i destrukcji materii organicznej w stabilnych warunkach, w innych przypadkach miała charakter mechaniczny i związana była z migrowaniem siarkowodoru z głębszych warstw ku powierzchni w wyniku resuspensji.

W 30 cm warstwie osadów Zatoki Gdańskiej pomiędzy izobatami 40 m a 110 m stwierdzenie poszczególnych form siarki rosło od siarki siarczanowej ($0-1,1 \text{ mg g}^{-1} \text{ s.m.}$), poprzez siark elementarny ($0-2,5 \text{ mg g}^{-1} \text{ s.m.}$), siark usuwany kwasem chlorowodorowym ($0-4,4 \text{ mg g}^{-1} \text{ s.m.}$), siark organiczny ($0,1-9,2 \text{ mg g}^{-1} \text{ s.m.}$) aż do całkowitej redukowalnej siarki ($0-31,6 \text{ mg g}^{-1} \text{ s.m.}$). Do najważniejszych czynników kształtujących powyższe stężenia należą dostępną materii organicznej ($9,1-77,0 \text{ mg OC g}^{-1} \text{ s.m.}$) oraz zmienne warunki tlenowe (od $-4,4$ do $9,3 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$) w wodach naddennych. Dominującymi składnikami puli zredukowanej siarki nieorganicznej w tym rejonie był piryt (aż do 95%), który mógł powstawać w wyniku reakcji monosiarczków celaz (AVS) zarówno z siarkowodorem, jak i polisiarczkami, o czym świadczy obecność siarki elementarnej w osadach. Intensywnej pirytyzacji sprzyjał rejon zachodniej części Głębi Gdańskiej (stacja 14) charakteryzujący się spokojnymi warunkami hydrodynamicznymi, stabilnymi warunkami sedymentacyjnymi oraz deficytem tlenowym. Współczynnik konwersji TRS:AVS (%) wynosił 10,22, natomiast w pozostałym rejonie badawczym był od trzech do dwunastu razy niższy. Może to wynikać z dopływem wiej materii organicznej i jeszcze zbyt krótkiego czasu jej przebywania w osadach, aby mogły zajść procesy diagenetyczne.

W osadach o głębokości 30 cm pobranych na styku Zatoki Puckiej oraz Zatoki Gdańskiej, nieopodal Cypla Helskiego, na głębokości 57 m (stacja 2) zauważono wzrost stężenia siarki organicznej przy jednoczesnym spadku molowego stosunku OC:TS wraz z głębokością osadu, co wskazuje na powstawanie tej formy siarki w wyniku redukcji siarki elementarnej.

Bakterie redukujące siarczany występowały zarówno w osadach głębokowodnej strefy Zatoki Gdańskiej, jak również w płytkowodnym rejonie Zatoki Puckiej. Różniły się jednak liczebnością ich populacji (nawet o kilka rzędów wielkości), co przekładało się zarówno na kierunek, jak i intensywność procesów biochemicznych podczas dekompozycji materii organicznej. W płytkowodnej strefie Zatoki Puckiej bakterie redukujące siarczany najliczniej ($2400 \cdot 10^5$ komórek $\text{g}^{-1} \text{ m.m.}$) występowały wiosną i latem w powierzchniowej warstwie ($0-2,5 \text{ cm}$) osadów piaszczystych, co mogło być związane z intensywną produkcją pierwotną

oraz rozkładem materii organicznej na drodze dysymilacyjnej redukcji siarczanów. SRB najchtniej syntetyzowały mleczan oraz octan, a najmniej optymalnym substratem do wzrostu był propionian. Ciekawą sytuacją zaobserwowano w warstwie osadów 10-12,5 cm pochodzących z zachodniego skłonu Basenu Gdańskiego (stacja 11), gdzie maksymalna liczebność SRB korespondowała z maksymalnym stężeniem azotu całkowitego. Można było tam spotkać bakterie redukujące siarczany mające zdolność do użycia alternatywnych akceptorów elektronów, jak np. azotany (V).

Metoda ekstrakcji sekwencyjnej form siarki może przysparzać wiele trudności. Wielorakość jej form chemicznych, metody ich oznaczania, warunki prowadzenia ekstrakcji (m.in. czas i temperatura, stężenie i czystość używanych odczynników), problemy z materiałami referencyjnymi oraz błędy w pobieraniu materiału środowiskowego powodują, że interpretacja uzyskanych wyników jest bardzo trudna, a ich porównywanie z danymi literaturowymi czasami niemożliwe.