

УДК 551.481.1

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СУЛЬФИДНЫХ ОЗЕР И ИСТОЧНИКОВ СЕВЕРО-ВОСТОКА САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2008 Е.С. Краснова, М.В. Уманская, М.Ю. Горбунов

Институт экологии Волжского бассейна РАН, г. Тольятти

Представлены результаты гидрохимического исследования сульфидных источников, водотоков и озер северо-востока Самарской области. Большинство исследованных водных объектов имеет сходный ионный состав воды и содержит значительные количества сероводорода. Общие черты и особенности гидрохимического режима этих уникальных водных объектов анализируются в сравнении с аналогичными высокоминерализованными проточными озерами Вятского вала (республики Татарстан и Марий Эл).

### Введение

Самарская область расположена в зоне недостаточного увлажнения. Тем не менее число водоемов в ней достаточно велико. Большая часть из них находится в поймах рек и гидрологически и гидрохимически связана с ними. Химический состав воды террасных и водораздельных озер и прудов формируется за счет атмосферных осадков и грунтовых вод. Таким образом, особенности химического состава озерных вод определяются соотношением этих двух компонентов в питании озера. Состав главных ионов зависит от состава и характера почвенного покрова и подстилающих пород в местах расположения водоема.

Водоемы, состав воды которых зависит от состава глубоко залегающих подземных вод и формируется за счет напорных источников, на территории Самарской области довольно немногочисленны. В настоящее время они известны только в пределах Соко-Шешминского поднятия (его Сокской части), являющегося продолжением Жигулевского вала в северо-восточном направлении. На юго-восточном крыле Сокского вала на поверхность выходят напорные источники высокоминерализованных вод с повышенным содержанием сероводорода, химический состав которых формируется в контакте с нефтеносными пластами в карбонатно-сульфатных породах казанского яруса и нижней перми [1-3]. Ранее сульфидсодержащие источники были

известны и в районе с. Усолье [12], но в настоящее время большинство из них, видимо, находится ниже уровня Куйбышевского водохранилища.

Цель настоящей работы – дать характеристику абиотических условий, включая химический состав воды, в экосистемах сульфидных источников, водотоков и водоемов на территории Сокского вала в северо-восточной части Самарской области, в Сергиевском, Иса克林ском и Камышлинском районах.

### Материалы и методы

Исследования проводили в 2004-2007 гг. на территории Сергиевского, Иса克林ского и Камышлинского районов Самарской области. Всего было исследовано 7 озер, 1 ветланд и 8 минеральных источников (рис. 1). Исследование Голубых (1, 2 и 3) озер, Серного, Молочка и ветланда Солодовка проводили в сентябре 2004 г., мае-июле 2005 г. и в мае 2007 г., озер Старица, Коржовские Голубые и сероводородных источников – однократно в мае 2007 г.

Пробы воды в озерах глубиной более 0,5 м отбирали батометром Руттнера, а в более мелких, а также в ручьях и источниках – непосредственно в склянки и бутылки. Активную реакцию, окислительно-восстановительный потенциал и удельную электропроводность воды измеряли в момент отбора проб портативными приборами. Температуру определяли ртутным термометром, а также по-

грузным термисторным датчиком. Электропроводность воды определяли в лаборатории портативным кондуктометром.

Концентрацию растворенного кислорода определяли методом Винклера с добавлением сулемы для устранения влияния сульфидов [5], сероводорода и сульфидов – колориметрически [13], а при высокой концентрации – иодометрическим титрованием [11]. Концентрацию гидрокарбонатов рассчитывали по щелочности с учетом влияния гидросульфид-ионов, концентрацию сульфатов определяли весовым методом в виде  $BaSO_4$ , жесткость и концентрацию Са – комплексометрически, концентрацию Mg – расчетным методом, концентрацию ортофосфата – полумикромодификацией стандартного метода [11]. Аммоний определяли фенол-гипохлоритным методом [15].

Для кластерного анализа использовали данные об общей минерализации и процентном эквивалентном содержании главных ионов и сульфидов. Для учета вклада всех показателей, первичные данные были нормированы делением величины каждого показателя на его стандартное отклонение во всем массиве анализируемых данных. Кластерный анализ проводили методом Варда с использованием в качестве меры различия эвклидова расстояния.

## Результаты и их обсуждение

**Общая характеристика озер и источников** (рис. 1).

Общая характеристика большинства исследованных озер (Голубое-1, Голубое-2, Голубое-3, Молочка, Серное) и ветланда Солодовка, а также питающих их источников представлена в Голубой книге Самарской области [1]. Кроме того, в 2007 г. были исследованы следующие озера и несколько сероводородных источников, не образующих озер.

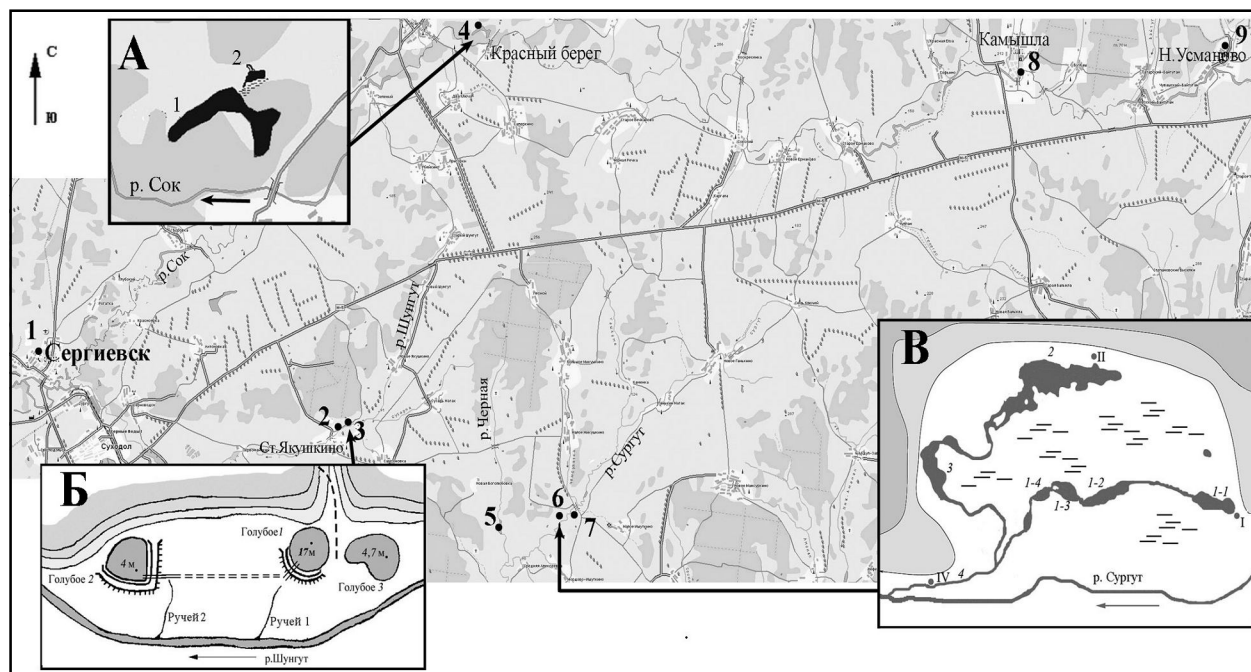
*Коржовские Голубые озера* – два небольшие водоема, расположенных в Исаклинском районе, в районе урочища Коржевка в левобережной пойме р. Сургут в ее среднем течении, в 0,1 км ниже моста на автодороге Большое Микушино – Сосновка. Окружающая территория заболочена. Озера вытянуты вдоль

реки и представляют собой вытянутые озеровидные расширения длиной до 40 м и шириной 10-15 м, соединенные между собой протокой. Глубина озер на большей части их площади не превышает 0,3 м, однако имеются четко отграниченные углубления неясного происхождения, в которых глубина может достигать 1,5 м. В верховье озер находится пластовый выход сульфидных вод, вся территория которого сильно заболочена. Несколько наиболее сильных родников пробиваются в виде ручьев, которые сливаясь, питают верхнее из озер. Для обследования был выбран один, самый мощный источник (Коржовский источник).

*Озеро Старица* – пойменного происхождения (старичное), расположено в районе с. Красный Берег, в правобережной пойме р. Сок. Длина озера – около 2 км, ширина – не более 50 м. Озеро питается расположенным на правом склоне долины р. Сок мощным минеральным источником, не содержащим сульфидов. Это источник (*Старицкий*) восходящего типа, расположен на склоне горы южной экспозиции с уклоном около 30°, и кроме главного имеет до 7 менее мощных родниковых выходов. Дополнительными источниками питания озера являются паводковые воды, а также сток с окружающей заболоченной территории.

*Ново-Усмановский источник* находится на северо-востоке с. Ново-Усманово. В настоящее время место выхода вод заключено в трубу, диаметром ~0,3 м. Переливаясь через край трубы, источник разливается небольшим ручьем, который быстро растекается по почве, заболачивая ее. Часть воды выпитывается в землю, а часть стекает в находящиеся рядом пожарные пруды. Существенного значения в питании пожарных прудов не имеет.

*Камышлинский источник*, так называемый «Камышлинская Мацеста». Нами был обследован один из многочисленных источников. Расположен на правом берегу р. Сок. В мае 2007 г. был полностью залит речными водами, очевидно, что в период летней межени он находится над урезом воды. Источник образует чашевидное углубление, окруженное деревянной загородкой, использует-



**Рис. 1.** Карта-схема расположения исследованных озер и источников:

1 – оз. Серное и питающие его источники; 2 – Старо-Якушкинский источник; 3 – Голубые озера; 4 – оз. Старица и питающий его источник; 5 – оз. Молочка; 6 – ветланд Солодовка; 7 – озера Коржовские Голубые и питающие его источники; 8 – Камышлинский источник; 9 – Ново-Усмановский источник; А – оз. Старица (1) и Старицкий минеральный источник (2) над озером; Б – расположение «Голубых» озер друг относительно друга и р. Шунгут; В – ветланд Солодовка. Арабские цифры – озеровидные расширения и ручьи, римские цифры – прибрежные источники

ся местными жителями.

*Старо-Якушкинские источники* расположены на правом и левом берегу р. Шунгут в 1 км выше с. Старо-Якушкино. В отдельных местах они заболачивают местность, но в большинстве случаев не образуют ручьев. Для исследования выбран наиболее мощный источник на правом берегу и вытекающий из него ручей. Грунт вблизи источника и по руслу ручья – черный сульфидный ил.

**Температурный режим озер и источников** (табл. 1 и 2).

Температуры воды в источниках изменяются в небольших пределах – от 7,5°C до 10°C. В озерах с высокой проточностью (Голубое-1, Голубое-2, Серное) даже в летний период температура только незначительно превышает эти значения. Максимальная зарегистрированная нами температура в медиальной части этих озер не превышает 11°C, 13°C и 14°C, соответственно. В прибрежной части озер температура может возрастать до 16°C. В оз. Голубое-1 температура на глуби-

не 5 м и более остается в пределах 7,5-8,0°C на протяжении всего года. В зимний период эти озера не замерзают (Голубое-1) или замерзают только частично (остальные озера).

В менее проточных серных озерах летний прогрев воды более значителен. В оз. Молочка температура воды у поверхности достигает 19°C, в ветланде Солодовка – 22,5°C. В Коржовских Голубых озерах по единичному измерению 26 мая 2007 г. температура составила 20°C, и в середине лета озеро, очевидно, прогревается в еще большей степени. Хотя в оз. Молочка температуры поверхностного и придонного слоя в отдельные даты наших наблюдений не были равны, эти озера, из-за малой относительной глубины, очевидно, не могут быть подвержены длительной стратификации. Все они, безусловно, полностью замерзают в зимний период.

В несерных минерализованных озерах (оз. Старица и Голубое-3) температурный режим, насколько можно судить, сходен с обычными озерами. В период наших исследований в мае-

июне озера были стратифицированы по температуре.

**Содержание растворенных газов и окислительно-восстановительный потенциал в озерах и источниках** (табл. 1 и 2).

В исследованных источниках, за исключением Старицкого и Старо-Якушкинского, растворенный кислород отсутствует, а содержание сероводорода и ионизированных сульфидов варьирует от полного отсутствия (Старицкий) до 134 мг/л (Солодовка, источник № II). Окислительно-восстановительный по-

тенциал соответствует этим данным, составляя от -75 – -130 в источниках с содержанием сульфидов выше 1 мэкв/л и увеличиваясь по мере снижения концентрации сульфидов и появления растворенного кислорода. Активная реакция воды в сульфидных источниках изменяется в небольших пределах и близка к нейтральной, что отражает значительную буферность воды, связанную с высокими концентрациями растворенной  $\text{CO}_2$  и свободного сероводорода.

**Таблица 1.** Физико-химические показатели и содержание главных ионов в воде источников

Показатель	Камышинский	Коржовский	Ново-Усмановский	Серноводский	Солодовка, № II	Солодовка, № IV	Старо-Якушкинский	Старицкий
Электропроводность, мкСм/см	3920	2470	716	2940	1909	2510	2660	1090
T, °C	8,2	7,5	9,5	8	8	9	10	10
pH	6,75	6,9	7,25	6,7	6,3	6,6	–	–
Eh, mV	-80	-75	-25	-120	-120	-130	–	–
O <sub>2</sub> , мг/л	0	0	0	0	0	0	1,87	5,78
H <sub>2</sub> S, мг/л	38,6	15,7	4,45	52,9	133,7	112,6	0,01	0
Ca <sup>2+</sup> , мг/л	517	569,1	64,9	525	304,6	448,9	617,2	176,4
Mg <sup>2+</sup> , мг/л	68,1	58,4	38,4	47,4	131,3	116,7	65,7	38,9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	379	293	391	444	500	461	327	368
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	1864,5	1337,6	53,4	1292,4	670,9	1103	1407,6	329,3
Cl <sup>-</sup> , мг/л	170,7	13,7	3	141,7	57,2	37,6	44,9	3,1
Жесткость, мэкв/л	31,4	33,2	6,4	30,1	26	32	36,2	12

Примечание: здесь и далее в таблицах отсутствие данных обозначено прочерком.

В озерах окислительно-восстановительные условия и газовый режим изменяются в еще более широких пределах. Вблизи источников с высоким содержанием сульфидов характеристики воды озер, за исключением активной реакции, незначительно отличаются от характеристик самих источников (оз. Серное, Солодовка, ст. 1-1 и 2). По мере удаления от родников, на ст. 1-3, и особенно на ст. 3, содержание сероводорода падает; на ст. 3 обнаруживаются только следы сероводорода и появляются измеримые количества кислорода. Хотя ст. 4 расположена еще дальше по водотокам, но выше источника № IV, содер-

жание сульфидов в ее воде вновь увеличивается. Это обусловлено притоком сульфидных вод из небольших родников, расположенных несколько выше по течению ручья.

В озерах Голубое-1 и Голубое-2 из-за их высокой проточности окислительно-восстановительный потенциал и содержание сульфидов также остается стабильным. В отличие от первого озера в центральной мелководной части оз. Голубое-2, покрытой зарослями макрофитов, обнаруживается кислород. Как исключение он обнаружен и в одной из проб из этого озера, взятых над местом выхода источника.

Коржовские Голубые озера характеризуются относительно медленным водообменом. Поэтому окислительно-восстановительные характеристики даже в верхнем озере, где были отобраны пробы, отличаются от свойств питающего их источника. Хотя в источнике концентрация сульфидов достигает более 15 мг/л, в воде озера их менее 1 мг/л; соответственно, выше и окислительно-восстановительный потенциал.

Для оз. Молочка характерна смена окислительно-восстановительных условий. В период паводка и после него вода в озере практически не содержит сероводорода, но содержит кислород, хотя и в невысокой концентрации, не более 30% насыщения. По мере сокращения паводкового притока и стока р. Черной с начала лета в его водном балансе начинает преобладать поступление воды из сульфидных источников, и озеро переходит в анаэробную фазу, продолжающуюся до ледостава и, видимо, до следующего паводка. В этот период кислород в воде озера не регистрируется, но содержание сульфидов в поверхностном слое не превышает 2 мг/л, а в придонном – 5 мг/л.

В озерах Голубое-3 и Старица характер и распределение растворенных газов и окислительно-восстановительных условий близко к характерному для обычных стратифицированных озер. Вся водная толща оз. Старица и большая ее часть в оз. Голубое-3 аэробна. Вертикальные различия в содержании растворенных газов в этих озерах обусловлены летней температурной стратификацией этих озер, более выраженной в более глубоком оз. Голубое-3. В этом озере, начиная с глубины 3,5 м, кислород отсутствует. В нижележащих слоях в довольно значительных количествах обнаруживается сероводород. Высокое (до 60 мг/л) содержание сероводорода может свидетельствовать либо о его поступлении из придонных сульфидных родников, либо, если сероводород образуется в результате сульфат-редукции в самом озере, об отсутствии полного перемешивания озера в течение всего года (меромиктии).

**Основной минеральный состав воды источников и озер** (табл. 1 и 2).

К основным составляющим минерального состава воды относят ионы щелочных (Na, K) и щелочноземельных (Ca, Mg) металлов, а также анионы гидрокарбоната (и карбоната), сульфата и хлорида. В подавляющем большинстве озер, за исключением самых маломинерализованных, именно эти ионы составляют основу минерализации воды. В сульфидных озерах, кроме них, заметный вклад в ионный состав воды может вносить также ион гидросульфида  $HS^-$ , концентрация которого при нейтральной реакции воды составляет около половины общей концентрации сульфидов.

Как видно из табл. 1 и 2, несмотря на значительное колебание общей минерализации, соотношение ионов в воде большинства серных источников (Камышлинском, Серноводском, Коржовском, Солодовка-IV, а также источниках, питающих озера Голубое-1 и Голубое-2) и в образованных ими водоемах достаточно близко. Все они имеют кальций-сульфатный тип минерализации со сходным молярным соотношением компонентов минерализации (табл. 3 и 4).

Наибольшей минерализацией среди этих источников и водоемов характеризуется Камышлинский сероводородный источник. Несколько меньшую минерализацию имеет оз. Серное, за ним, в порядке убывания минерализации, следуют имеющие близкую минерализацию озера Голубое-1 и Голубое-2, Коржовский источник и озера и, наконец, источник Солодовка-IV.

По молярному соотношению главных ионов вода оз. Голубое-3 близка к воде соседних озер, хотя общая минерализация вдвое меньше по сравнению с ними. В источниках I и II водно-болотного комплекса Солодовка и питающихся ими водоемах содержание сульфатов понижено по сравнению с упомянутыми выше родниками и озерами.

Хотя р. Черная, питающая оз. Молочка, относительно маломинерализована и имеет выраженный кальций-гидрокарбонатный тип минерализации, вода самого озера вдвое более минерализована и по ионному составу близка к воде типичных серных водоемов, хотя его общая минерализация и понижена по сравнению с такими озерами, как Серное

Таблица 3. Формулы ионного состава воды исследованных озер

Водоем	Станция (горизонт)	
Голубое-1	инт.	$M_{2,26} \frac{SO_4 81 HCO_3 16 Cl 3}{Ca 86 Mg 13 Na + K 1}$
Голубое-2	0 м	$M_{2,19} \frac{SO_4 79 HCO_3 16 Cl 4}{Ca 84 Mg 16}$
Голубое-3	0 м	$M_{1,14} \frac{SO_4 67 Cl 17 HCO_3 16}{Ca 58 Mg 35 Na + K 7}$
	дно	$M_{1,16} \frac{SO_4 60 HCO_3 20 Cl 18 HS 2}{Ca 68 Mg 31 Na + K 1}$
Молочка	инт.	$M_{1,75} \frac{SO_4 73 HCO_3 25 Cl 1}{Ca 75 Mg 15 Na + K 10}$
Черная	инт.	$M_{0,63} \frac{HCO_3 72 SO_4 27 Cl 1}{Ca 67 Mg 31 Na + K 2}$
Серное	0 м	$M_{2,80} \frac{SO_4 70 HCO_3 18 Cl 1 HS 2}{Ca 70 Mg 20 Na + K 10}$
Солодовка	ст.1-1	$M_{1,54} \frac{SO_4 67 HCO_3 27 Cl 3 HS 3}{Ca 69 Mg 27 Na + K 4}$
	ст.2	$M_{1,84} \frac{SO_4 58 HCO_3 28 Cl 9 HS 5}{Ca 58 Mg 32 Na + K 10}$
	ст.4	$M_{1,91} \frac{SO_4 82 HCO_3 16 Cl 1 HS 1}{Ca 78 Mg 13 Na + K 10}$
Коржовские Голубые	0 м	$M_{2,30} \frac{SO_4 85 HCO_3 14 Cl 1}{Ca 83 Mg 17}$
Старица	0 м	$M_{0,82} \frac{HCO_3 58 SO_4 40 Cl 2}{Ca 62 Mg 30 Na + K 8}$
	дно	$M_{0,93} \frac{HCO_3 55 SO_4 43 Cl 3}{Ca 72 Mg 19 Na + K 9}$

или Голубое-1 и Голубое-2. Это обусловлено значительной ролью в водном балансе озера мощных прибрежных и донных сульфидных родников.

Кластерный анализ данных о химическом составе воды исследованных озер и источников, а также нескольких исследованных нами ранее менее минерализованных пойменных и водораздельных озер других территорий Самарской области [1] показал, что серные озера и источники образуют отдельную группировку, значительно отличающуюся от «обычных» озер области (рис. 2, правая ветвь). В эту группировку, однако, не вошли р. Черная, питающая оз. Молочка, Ново-Усмановский источник, Старицкий источник и оз. Старица, которые вошли в одну группу с

обычными озерами. Эти водные объекты имеют наименьшую общую минерализацию среди исследованных в ходе данной работы. Кроме того, вода Старицкого источника содержит почти равные (в молярном исчислении) количества сульфатов и гидрокарбонатов, а в самом озере, р. Черной и Ново-Усмановском источнике гидрокарбонаты преобладают.

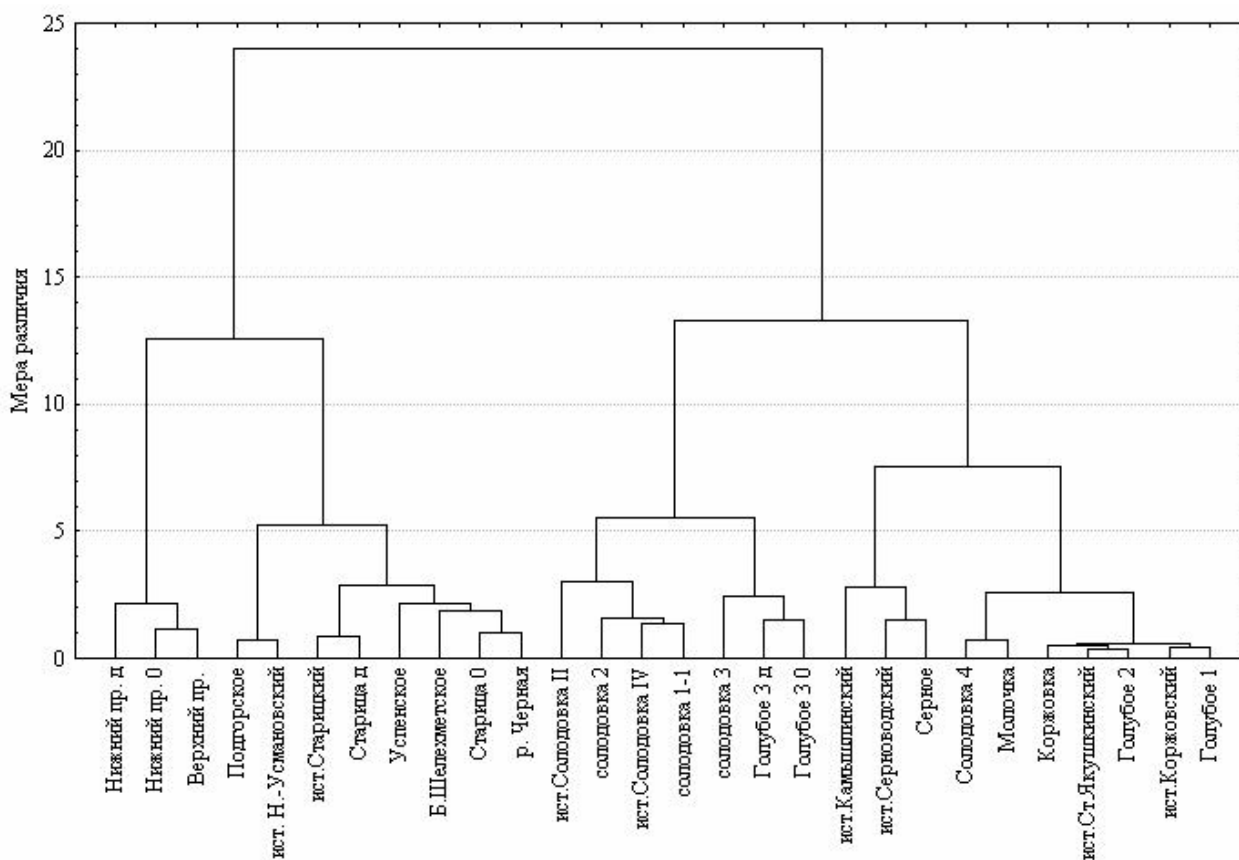
Хотя в целом выделяемые группировки исследованных водных объектов не полностью соответствуют их географическому положению, в отдельный кластер выделяются источники и озера ветланда Солодовка (за исключением ст. 4) и оз. Голубое-3. Можно отметить также обособленное положение Камышлинского и Серноводского источни-

**Таблица 4.** Формулы ионного состава воды исследованных минеральных источников

Источник	
Камышлинский	$M 3,49 \frac{SO_4 77 HCO_3 13 Cl 10 HS 1}{Ca 52 Na + K 37 Mg 11}$
Коржовский	$M 2,29 \frac{SO_4 83 HCO_3 15 Cl 11}{Ca 86 Mg 14}$
Ново-Усмановский	$M 0,59 \frac{HCO_3 84 SO_4 14 Cl 11}{Ca 42 Mg 41 Na + K 16}$
Серноводский	$M 2,71 \frac{SO_4 69 HCO_3 19 Cl 10}{Ca 68 Mg 10 Na + K 22}$
Солодовка, ист. II	$M 1,80 \frac{SO_4 54 HCO_3 32 Cl 16 HS 8}{Ca 58 Mg 42}$
Солодовка, ист. IV	$M 2,30 \frac{SO_4 68 HCO_3 23 Cl 13 HS 5}{Ca 68 Mg 29 Na + K 3}$
Старо-Якушкинский	$M 2,46 \frac{SO_4 81 HCO_3 15 Cl 15}{Ca 85 Mg 15}$
Старицкий	$M 0,94 \frac{SO_4 52 HCO_3 47 Cl 11}{Ca 69 Mg 25 Na + K 7}$

ков и оз. Серное, расположенных вблизи р. Сок.

**Биогенные элементы в воде озер и источников.**



**Рис. 2.** Результат кластерного анализа исследованных водных объектов и некоторых других озер Самарской области (Подгорское, Б. Шелехметское, Успенское, Верхнего и Нижнего прудов Ботанического сада г. Самара) по гидрохимическим данным

В воде исследованных водных объектов было определено содержание аммонийного и нитритного азота, минерального фосфора и растворенного кремния (табл. 5). В большинстве озер определялось также содержание общего фосфора и железа.

Вода источников характеризуется высоким содержанием растворенного кремния и низким содержанием аммония и минерального фосфора. В озерах, по сравнению с питающими их источниками, содержание фосфора увеличивается мало, а концентрация аммо-

**Таблица 5.** Некоторые биогенные элементы в исследованных источниках и озерах

Водный объект	Станция / горизонт	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/л	P <sub>мин</sub> , мг/л	Si <sub>раств</sub> , мг/л
Источники (родники)				
Камышгинский		0,057	0,014	3,56
Коржовский		0,058	0,019	6,50
Ново-Усмановский		0,042	0,010	8,23
Серноводский		0,030	0,013	3,38
Солодовка, №II		0,045	0,045	4,18
Солодовка, №IV		0,060	0,014	4,52
Ст. Якушкинский		0,059	0,011	4,82
Старицкий		0,024	0,003	3,85
Озера				
Голубое-1	0 м	<u>0,064</u>	<u>0,006</u>	<u>4,78</u>
		0,019-0,139	0,003-0,011	4,06-5,26
Голубое-2	?5 м	<u>0,032</u>	<u>0,006</u>	<u>4,51</u>
		0,019-0,044	0,003-0,01	3,87-5,14
Голубое-3	0 м	<u>0,059</u>	<u>0,011</u>	<u>4,67</u>
		0,029-0,124	0,006-0,015	3,73-5,04
Молочка	0 м	<u>0,044</u>	<u>0,015</u>	<u>1,51</u>
		0,028-0,071	0,005-0,03	1,13-1,95
		<u>0,160</u>	<u>0,015</u>	<u>2,17</u>
р. Черная*	0 м	0,029-0,333	0,003-0,031	1,48-2,86
		<u>0,052</u>	<u>0,017</u>	<u>4,59</u>
Серное	0 м	0,014-0,16	0,009-0,024	4,0-4,99
		<u>0,020</u>	<u>0,020</u>	<u>3,40</u>
Солодовка	ст. 1	0,004-0,033	0,012-0,048	2,85-3,95
		<u>0,016</u>	<u>0,022</u>	<u>4,03</u>
		0,004-0,053	0,012-0,04	2,85-4,58
		<u>0,024</u>	<u>0,021</u>	<u>4,19</u>
Коржовские Голубые	0 м	0,003-0,01	0,012-0,041	3,03-4,78
		<u>0,116</u>	<u>0,030</u>	<u>4,49</u>
Старица	дно	0,101-0,13	0,022-0,038	4,41-4,57
		0,064	0,020	4,53
Старица	дно	0,056	0,023	6,73
		0,018	0,013	0,62
		0,024	0,003	3,85

нийного азота может как увеличиваться, так и уменьшаться. Наименьшей концентрацией минерального фосфора характеризуется источник над оз. Старица, а среди озер – оз.

Голубое-1 (6 мкг/л). Содержание общего фосфора в различных серных озерах превышает содержание его минеральной формы в 2-7 раз. Концентрация общего железа в них от-



носителем стабильна и находится на уровне 0,2-0,35 мг/л. Очевидно, в присутствии сульфидов железа в воде этих озер может находиться только в виде коллоидного и взвешенного сульфида железа, осаждение которого приводит к накоплению железа в грунтах озер.

По концентрации общего фосфора все исследованные озера соответствуют мезотрофному типу продуктивности. Видимо, более низкая фактическая продуктивность серных озер обусловлена ингибирующим действием сульфидов, а также высокой проточностью. Слабопроточные озера Голубое-3 и Старица, поверхностные слои которых не содержат сульфидов, имеют близкие концентрации биогенных элементов, но их продуктивность значительно выше, чем в серных озерах, и соответствует содержанию фосфора в их воде.

#### **Серные озера и источники как уникальные аazonальные водные объекты Самарской области.**

Как известно, большинство озер и питающих их родников, как в Самарской области [1], так и в более северных регионах [7, 10], имеют минерализацию менее 1 г/л кальций-гидрокарбонатного типа. Исследованные же водоемы и источники представляют собой водные объекты, крайне редкие в бассейне Волги, необычные как по абиотическим характеристикам, так и по специфическим особенностям формирующихся в них биоценозов. Данные о химическом составе этих водных объектов ранее практически не публиковались в общедоступной литературе. Известны, однако, результаты химических анализов воды Сергиевского минерального источника, выполненных в конце XIX – начале XX в. [9]. После пересчета состав воды этого источника в тот период можно выразить формулой Курлова

$$M 2,79 \frac{SO_4 73,3 HCO_3 20,6 Cl 3,4 HSi 1,8}{Ca 75,9 Mg 17,9 Na + K 6,1}$$

(среднее из трех определений). Таким образом, столетие назад, как и в настоящее время, серноводские источники имели минерализацию около 2,7 г/л кальций-сульфатного типа и близкое содержание сульфидов. Соотношение ионов несколько отличается от

полученного нами (табл. 4), но это может быть связано как с изменением ионного состава со временем, так и с исследованием разных источников.

Специфика исследованных водных объектов связана с геологическим происхождением их вод из карбонатно-сульфатных толщ нижней перми и казанского яруса. В Волжском бассейне эти слои выходят к поверхности, в зону активного водообмена, только на ограниченных территориях, в осевых частях крупных антиклинальных поднятий [2]. Одним из таких поднятий и является Сокско-Шешминский вал, на юго-восточном склоне которого расположен район наших исследований.

Во многом аналогичные водоемы встречаются также в левобережье Волги на склонах Вятского поднятия, на территории республик Татарстан и Марий Эл [10]. По уровню минерализации и составу главных ионов [6] эти озера весьма близки к исследованным нами. Однако для источников, питающих озера Вятского вала, видимо, нехарактерно значительное содержание сероводорода в воде. Данные о его присутствии в этих озерах противоречивы. Согласно В.Н. Сементовскому [8], С.И. Кузнецову и В.М. Горленко [4, 14], сероводород и сульфиды в озерах Б. Голубое под Казанью и Югидем в бассейне р. Илеть образуются только в илах в результате активной сульфатредукции и отсутствуют в воде питающих источников. По данным Н.М. Мингазовой с соавторами [6], сульфиды обнаруживаются и в области выхода питающих эти озера источников. В любом случае концентрации сульфидов в озерах и источниках, исследованных нами, значительно превышают характерные для аналогичных проточных озер Вятского вала. В отличие от Вятского вала в зоне распространения сульфидных озер в Самарской области имеются значительные месторождения нефти. Видимо, присутствие сульфидов в воде исследованных нами озер и источников связано с активной сульфатредукцией в подземных водах в зоне их контакта с нефтью или битумозными породами.

Интенсивность сульфатредукции, очевидно, может быть различной на различных уча-

стках одного водного горизонта. Различия гидрохимического состава воды большинства источников отражают их происхождение из относительно изолированных участков одной подземной водной массы. Однако часть источников (Ново-Усмановский, источник над оз. Старица), видимо, происходит из иных подземных водных горизонтов, чем большинство других исследованных источников.

Гидрохимический режим исследованных озер зависит, наряду с особенностями химии питающих их источников, от величины проточности. В наиболее проточных водоемах (Голубое-1 и Голубое-2, Серное, в меньшей степени Солодовка и Коржовка) высокая скорость водообмена препятствует значительному изменению гидрохимического состава воды, за исключением наиболее реакционноспособного компонента, сульфидов. Однако из-за высокой карбонатной буферности воды окисление сероводорода в озерах не приводит к их заметному закислению.

Гидрохимический режим оз. Молочка своеобразен, поскольку источниками его водного питания являются как сульфидсодержащие источники, так и р. Черная. В период высокого расхода воды в реке водная масса озера лишена как сероводорода, так и кислорода. В период межени питание из напорных источников становится преобладающим, и поскольку из-за высокой скорости водообмена сероводород и сульфиды не успевают полностью окислиться, они обнаруживаются в воде озера. Таким образом, экосистема этого озера, видимо, испытывает значительные ежегодные колебания окислительно-восстановительных условий, которые и ограничивают развитие в нем живых организмов.

Рассматривая особенности гидрохимии озер Голубое-3 и Старица, можно проследить определенные переходные стадии между озерами с высокоминерализованной сульфидной водой и типичными для нашей области пресными озерами. Первое из них представляет собой карстовое озеро, которое, возможно, ранее имело значительно большую подземную приточность и коэффициент водообмена. Вероятно, оно, как и оз. Шунгалдан в Рес-

публике Марий Эл [10], является последней стадией развития серных «Голубых» озер, сохранившей небольшую подземную приточность. Поэтому, хотя характеристики поверхностного слоя этого озера значительно отличаются от сероводородных озер даже по визуальным признакам, кластерный анализ однозначно включает этот водоем в группу «серных» озер. Что касается оз. Старица, то его гидрохимический режим обусловлен не только притоком воды из минерального источника (который значительно отличается по составу от остальных исследованных нами), но и питанием паводковыми и болотными водами. Поэтому его химический состав наиболее близок к составу большинства «обычных» водоемов Самарской области.

К сожалению, водные объекты, подобные исследованным «серным» озерам, имеющиеся на территории Европейской России, как правило, не привлекают должного внимания исследователей. По разным данным, подобные естественные серные источники и озера имеются в бассейне Камы (в Республике Башкортостан и Оренбургской области) и в Саратовской области. Однако никаких данных о них в научной литературе найти не удается.

Представленные в настоящей работе данные о химическом составе воды ряда источников (родников) и питаемых ими озер и озеровидных водоемов, расположенных на северо-востоке Самарской области, позволяют рассматривать их как крайне своеобразные водные объекты, по некоторым показателям аналогичные солоноватоводным проточным озерам и родникам Татарского и Марийского Заволжья [10]. Исследованные водные объекты отличаются от водоемов Вятского вала в первую очередь высоким содержанием сероводорода и сульфидов, которые создают восстановительные условия в водной толще большинства озер и, окисляясь, образуют значительные количества коллоидной серы и других нестабильных соединений серы. Своеобразие химического состава этих водоемов и водотоков обусловило формирование в них биотических комплексов и экосистем, позволяющих считать их объектами природного

наследия, заслуживающими охраны и пристального внимания исследователей.

Работа выполнена при частичной поддер-

жке gubernского гранта правительства Самарской области 2007 г.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубая книга Самарской области: Редкие и охраняемые гидробиоценозы. Самара: СамНЦ РАН, 2007.
2. Дедков А.П. Геолого-морфологические условия развития солоноватоводных карстовых озер Среднего Поволжья // Уникальные экосистемы солоноватоводных карстовых озер Среднего Поволжья. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2001.
3. Зеленая книга Поволжья: охраняемые природные территории Самарской области. Самара: Кн. изд-во, 1995.
4. Кузнецов С.И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л.: Наука, 1970.
5. Руководство по химическому анализу морских вод. СПб.: Гидрометеиздат, 1993.
6. Мингазова Н.М., Унковская Е.Н., Павлова Л.Р. Минерализация, ионный состав и химические показатели воды солоноватоводных карстовых озер Среднего Поволжья // Уникальные экосистемы солоноватоводных карстовых озер Среднего Поволжья. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2001.
7. Озера Среднего Поволжья. Л.: Наука, 1976.
8. Очерки по географии Татарии. Казань, 1957.
9. Пчелин Н.С. Серное грязевое озеро на курорте «Сергиевские минеральные воды» // Курортное дело. 1925. № 1-2.
10. Уникальные экосистемы солоноватоводных карстовых озер Среднего Поволжья. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2001.
11. Унифицированные методы исследований качества вод. 4-е изд. М.: Химия, 1987.
12. Шуклеев С.М. Минеральные и пресные источники Куйбышевской области. // Тр. Куйбышев. мед. ин-та. 1938. № 7.
13. Cline J. D. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. // Limnol. Oceanogr. 1969. V. 14.
14. Kusnezov S.I., Gorlenko V.M. Limnologische und microbiologische Eigenschaften von Karstseen der A.S.R. Mari // Arch. Hydrobiol. 1973. V. 71, No. 4.
15. Solorzano, L. Determination of ammonia in natural waters by the phenylhypochlorite method. // Limnol. Oceanogr. 1969. V. 14.

#### HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SULFIDIC LAKES AND SPRINGS OF THE NORTHEAST OF SAMARA AREA

© 2008 E.S. Krasnova, M.V. Umanskaya, M. Yu. Gorbunov  
Institute of ecology of the Volga pool of the Russian Academy of Science, Togliatti

Results of hydrochemical research of sulfidic springs, streams and lakes of the Northeast of the Samara area are presented. Water of most studied water objects has similar ionic composition and contains high quantities of hydrogen sulfide and hydrosulfides. The common features and peculiarities of hydrochemistry of these unique water objects are analyzed in comparison with similar highly mineralized flow-through lakes of Republics Tatarstan and Mari El.