

Suplement

dr. Roman Żurek

Instytut Ochrony Przyrody PAN, Al. Mickiewicza 33, 31–120 Kraków

Specyfika jezior meromiktycznych

Jeziora meromiktyczne występują rzadko na świecie. Ich charakterystyczną cechą jest brak pełnego mieszania w okresie homotermii zbiornika. Jest to spowodowane zaleganiem przy dnie warstwy ciężkich zwykle słonawych wód. Przyjrzyjmy się pewnym procesom zachodzącym w takich zbiornikach.

Mechanizmy uwalniania/wytracania związków siarki i fosforu były analizowane zarówno *in situ* w różnych jeziorach podobnych do zbiornika "Piaseczno", symulacyjnie na modelach matematycznych jak i doświadczalnie. Warto przyrzeć się tym wynikom. Ponieważ w dalszej części są używane chemiczne jednostki (mole, milimole), podaję podręczne przeliczniki: 1 mM SO₄= 96 mg SO₄, 1mM H₂S=34 mg H₂S

Smolders i in. 1995 badali doświadczalnie w pojemnikach eksponowanych w jeziorze wpływ Fe na poziom siarkowodoru. Wzbogacenie wody bogatej w żelazem dwuwartościowym powodowało spadek poziomu siarkowodoru do niskich wartości (<1 μmol l⁻¹) natychmiast po dodaniu Fe, podczas gdy w pojemnikach kontrolnych pozostawał wysoki do 500 μmol⁻¹. W wodzie interstycjalnej osadów poziom siarkowodoru koreluje z temperaturą. W lecie obserwowano mobilizację P w pojemnikach nie traktowanych Fe, podczas gdy w pojemnikach zadanych Fe, poziom P pozostawał niski. Wysoka ilość Fe zmniejsza toksyczność siarkowodoru na roślinność zanurzoną (*Potamogeton acutifolius*). Inne badania (Smolders et al. 2001) wydzielenia P z osadów po potraktowaniu ich solami żelaza FeCl₂, FeCl₃, FeSO₄, potwierdzają ograniczenie wydzielenia P pod wpływem tych soli. Żelazo jako Fe₂O₃ nie wpływa na mobilność P. *Komentarz: w zbiorniku Piaseczno w strefie monimolimnionu są wysokie stężenia Fe. Jest to pierwiastek wiążący P.*

Badania modelowe Silberbauera (1981) wykazały, że natlenienie osadów działa blokująco na wydzielenie P. W czasie meromiksji monimolimnion otrzymuje P z

osadu, ale chemoklina z powodu silnego gradientu gęstości jest efektywną barierą dla turbulentnej wymiany P do miksolimnionu. **Komentarz: w zbiorniku Piaseczno również jest silna chemoklina spełniająca rolę bariery w wymianie P.**

W chemoklinie tam gdzie pionowy gradient gęstości jest duży, pionowy współczynnik dyfuzji (eddy) jest niski $1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Utlenianie siarczków w chemoklinie jest procesem pochłaniającym znaczne ilości tlenu $290 \text{ mg O}_2/\text{m}^2/\text{d}$, (Matsuyama 1973). Utlenianie siarczków z warstw niższych jest głównym czynnikiem konsumującym tlen. W strefie beztlenowej oprócz siarczków, siarkowodoru występują tiosiarczany w ilości 1 do $60 \mu\text{M}$, ale nigdy w strefie natlenionej, Kondo i in. 2000.

Badania Kosolapov i in. 2003 na syberyjskim jeziorze Shira, bardzo podobnym do zb. Piaseczno ($91\text{-}116 \text{ mM}$ siarczanów, do $0.6 \text{ mM H}_2\text{S}$ w strefie beztlenowej) ustaliły, że tempo redukcji siarczanów wynosi od 0.25 do $9.81 \mu\text{mol l}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Proces zachodzi tuż pod chemokliną i przy powierzchni dna. Tempo redukcji siarczanów w ilach dennych wynosi 4.1 do $90.6 \mu\text{mol l}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Procesy redukcji w toni wodnej są 8 razy wyższe niż w osadzie. Najwyższe liczebności bakterii zdolnych do takiej redukcji były notowane w okolicy dopływu zrzucającego ścieki. Autorzy wnioskują, że ograniczenie dostawy materii organicznej minimalizuje tempo procesów redukcji. W tym jeziorze proces redukcji siarczanów jest najważniejszy w utlenianiu węgla organicznego. W lecie mineralizuje około 67% dziennej produkcji fototrofów i chemotrofów.

Innym przykładem podobnym do zbiornika "Piaseczno" jest jezioro Sakowo (Gorlenko i Chebotarev, 1981), które zawiera do 816 mg dm^{-3} siarczanów. Redukcja siarczanów **zachodzi** pod termo i chemokliną na głębokości 3.5 do 4.5 m . **Warstwa ta zawiera** do $11 \text{ mg H}_2\text{S}$ w litrze przy dziennej redukcji do $16 \text{ mg H}_2\text{S/l/dzień}$. W strefie termokliny silnie rozwijają się zielone bakterie *Pelodictyon luteolum* (maksymalnie of 7.35×10^6 komórek w 1 ml) i *Chlorobium limicola* wraz z *Chlorobium aggregatum*. Bakterie te syntezują 320 mikrogramów C na litr dziennie na głębokości 4.5 m . Asymilacja CO_2 w ciemności (przez bakterie chemosyntezujące) w strefie kontaktu między H_2S i O_2 wynosi dziennie 100 mg C na litr. Jak obliczono, $9 \text{ mg H}_2\text{S}$ na 1 m^2 dziennie powstaje w wodzie, i $500 \text{ mg H}_2\text{S}$ na 1 m^2 dziennie jest produkowane w

osadzie. Zielone bakterie utleniają około 268 mg H₂S na 1 m² dziennie, podczas gdy tiobakterie utleniają 250 mg H₂S na 1 m². Redukcja siarczanów jest limitowana brakiem organicznego substratu.

Rola materii organicznej.

Materia organiczna istniejąca w strefie beztlenowej ulega redukcji zwykle do metanu i CO₂. W obecności niewielkich ilości siarczków (<5 mg/dm³) proces jest przekierowany do produkcji metanu a zahamowania ulega ścieżka prowadząca do produkcji CO₂. Obecność siarczanów nie wpływa na proces metanogenezy. Obecność azotanów (10 do 14 000 mg/dm³) całkowicie wstrzymuje proces metanogenezy i uruchamia spalanie materii organicznej, do CO₂, (Winfrey i Zeikus 1979). *Komentarz: forma azotanowa azotu występuje w epi- i hypolimnionie, niżej forma amonowa. Stąd w strefie natlenionej są procesy utleniania materii do CO₂, poniżej promowane będą procesy prowadzące do CH₄.*

Organizmy fotosyntezujące często lokują się w chemoklinie przy stosunkowo słabym świetle, a mimo to są w stanie dostarczyć 16.2–18.3% całkowitej asymilacji węgla. Proces zachodzi nawet w obecności 0.1 mM siarczków, (Yamacho i Vicente, 1998). Inne badania pokazują, że niektóre sinice *Oscillatoria* spp. i *Microcoleus* rozwijają się w obecności H₂S do 39 mg/dm³ i w warunkach świetlnych do 0.5 % ilości światła na powierzchni.

Klasyczny model diagenety siarki bazuje na założeniu, że wielkość redukcji siarczanów zależy w pierwszym rzędzie od utlenialnego cząstkowego węgla organicznego. Są sugestie, że w diagenetyce siarki 30 –75 % strumienia siarczanów w profilu osadu może być konsumowane do utleniania metanu (Devol, Ahmed, 1981). W morzu Czarnym tempo redukcji siarczanów w wodzie ocenia się 1.2 do 0.22 mmol m⁻² dzień⁻¹, (Albert i in. 1995) i biorą w tym udział jako substrat utleniany niskocząsteczkowe kwasy organiczne: mleczan, octowy, mrówkowy, propionowy. Materia organiczna jest także konieczna dla mikroorganizmów redukujących Fe jako substrat, (Tinh i Öborn, 2006).

W obecności jonów metali siarczkowy produkt uboczny wytraca się jako siarczek metalu w postaci nanocząstek. Redukcja siarczanów może przebiegać dwoma

drogami: niekompletną i kompletną. W pierwszym przypadku mikroorganizmy (*Desulfovibrio*) utleniają mleczan, maślan, etanol, etc. do octanu, a w drugim utleniają do wodorowęglanu (*Desulfobacter*). Ten drugi proces wymaga dostatecznej ilości Fe, (Laanbroek i in. 1984).

Można prognozować, że po izolacji wychodni gipsowych, zbiornik nadal pozostanie stratyfikowany z ciężkimi słonymi wodami w strefie dennej, ale zapasy siarczanów powoli będą malały (wytrącanie i wymywanie), warstwa utleniania H₂S do SO₄ będzie zanikała, a zbiornik będzie ewoluował w kierunku mezotrofii (średniożyznego).

Przykład likwidacji podobnych kopalni na Ukrainie zaprezentowany przez A. Gaydina na konferencji w Łoniowie (24. IV 2007), gdzie wybrano najtańszy sposób likwidacji przez zatopienie wyrobiska naturalnie napływająca wodą bez prac izolacyjnych wykazał, że nie ma obawy co do jakości wody powierzchniowej. Mechanizm funkcjonowania zbiorników meromiktycznych to zabezpiecza, i nie ma powodu aby tego psuć. Biorąc pod uwagę zakres prac, które zostały wykonane do czasu napisania tego opracowania, zalecam nie zasypywanie wychodni skał na zboczu południowym. Nie stoi to w sprzeczności z plantowaniem i kształtowaniem zboczy powyżej. Proponuję również wykonanie zdjęć lotniczych zbiornika przed wyłączeniem pomp jako dokumentację powykonawczą.

Wspomniane wyżej badania wykazały, że nie ma potrzeby izolowania dna, ponieważ dno zaizolowało się samoistnie łąkami. Izolacja pionowa wychodni wapieni siarkonośnych i gipsów jest również niecelowa z uwagi na cechy wody, które są atutem dla rekreacji, czyli zapewniają wodom przezroczystość. To samo dotyczy dopływu wód mioceńskich, który i tak spadnie prawie do zera pod wpływem dodanego słupa wód czwartorzędowych, deszczowych lub wiślanych, (Kania i Haładus 1999, Kulma i in. 2000, Haładus i Kulma 2001).

Projektowana linia brzegowa jest bardzo uproszczona. Sugeruje się urozmaicenie oraz stosowne wypłaszczenie strefy litoralowej. Dobrym uzasadnieniem dla pozyskania funduszy unijnych byłyby prace rekompensujące utratę siedlisk dla zimorodka i błotniaka stawowego – oba gatunki z Załącznika I Dyrektywy Ptasiej. Szczegóły koncepcyjne można opracować bardzo szybko w późniejszym terminie.

Uwaga końcowa

Po napisaniu niniejszego opracowania dokonano wizji na terenie wyrobiska Piaseczno i stwierdzono, że plantowanie skarp zostało wykonane w strefie ponad lustrem wody w około 70 % od strony zwałowiska wewnętrznego według starej dokumentacji. Nie zostały jednak zasypane wychodnie wapieni od strony południowej. Zaproponowano więc na Konferencji w Łoniowie (24 kwietnia 2007) aby powstrzymać zasypywanie tego fragmentu i ograniczyć się do plantowania skarpy powyżej obecnego lustra wody.

Literatura do suplementu

- Albert D.B., Taylor C., Martens C. S. 1995 Sulfate reduction rates and low molecular weight fatty acid concentrations in the water column and surficial sediments of the Black Sea. Deep-sea research. Part 1. Oceanographic research papers, 42, 1239-1260
- Camacho A., Vicente E., 1998, Carbon photoassimilation by sharply stratified phototrophic communities at the chemocline of Lake Arcas (Spain), FEMS Microb. Ecol. 25: 11 –12
- Cohen Y., Krumbein W.E., Shilo M., 1977. Solar Lake (Sinai). 2. Distribution of photosynthetic microorganisms and primary production **Limnol. Oceanogr**, 22, pp. 609-620
- Devol A. H., Ahmed S. I., 1981, Are high rates of sulphate reduction associated with anaerobic oxidation of methane? *Nature* **291**, 407 - 408
- Gorlenko V.M., Chebotarev EN., 1981 Microbiologic processes in meromictic Lake Sakovo: *Mikrobiologija*, 50: 134-9
- Kosolapov D.B., Rogozin D.Yu, Gladchenko I.A., Kopylov A.I., and Zakharova E.E., 2003, Microbial sulfate reduction in a brackish meromictic steppe lake. *Aq. Ecol.* 37, 215-226
- Kondo R, Kasashima N., Matsuda H., Hata Y., 2000, Determination of thiosulfate in a meromictic lake. *Fisheries Science* 66 (6), 1076–1081.
- Laanbroek H. J., Geerligs H. J., Sijtsma L., and Veldkamp H. 1984, Competition for Sulfate and Ethanol Among *Desulfobacter*, *Desulfobulbus*, and *Desulfovibrio* Species Isolated from Intertidal Sediments *Appl Environ Microbiol.* 47: 329–334.
- Matsuyama M. 1973 Some physicochemical features of a meromictic Lake Suigetsu. *J. Oceanography*, 29: 47-52
- Silberbauer M., 1981 A study of phosphorus dynamics in the main basin of swartvlei: september to december 1980. Project Report - Part II of the M.Sc. Limnology degree by coursework. Rhodes University, Grahamstown.
- Smolders A.J.P., Lamers L.P.M., Moonen M., Zwaga K., Roelofs J.G.M. 2001 Controlling Phosphate Release from Phosphate-Enriched Sediments by Adding Various Iron Compounds *Biogeochemistry*, 54: pp. 219-228

Likwidacja wyrobiska po byłej Kopalni Siarki „Piaseczno”
Ekspertyza dotycząca możliwych sposobów ograniczenia dopływu wód neogeńskich
do zbiornika Etap II

- Smolders A.J.P., R.C. Nijboer, J.G.M. Roelofs 1995, Prevention of sulphide accumulation and phosphate mobilization by the addition of iron(II) chloride to a reduced sediment: an enclosure experiment. *Freshwater Biology* 34 (3), 559–568.
- Tinh T. K, and I. Öborn, 2006 The Reduction Rates of Fe and SO_4^{2-} in Some Acid Sulphate Soils in Southern Vietnam. 18th World Congress of Soil Science July 9-15, 2006 - Philadelphia, Pennsylvania, USA
- Winfrey M. R., Zeikus J.G. 1979, Microbial Methanogenesis and Acetate Metabolism in a Meromictic Lake *App. Environ. Microbiol.*, 37: 213-221