

УДК 551.464.6.02: 551.468

ИЗОТОПНАЯ ИНДИКАЦИЯ МЕРОМИКСИИ В ОТДЕЛЯЮЩИХСЯ ВОДОЁМАХ НА БЕЛОМОРСКОМ ПОБЕРЕЖЬЕ

© 2018 г. Ю. К. Васильчук^{1,*}, академик РАН А. П. Лисицын², Е. Д. Краснова¹, Н. А. Буданцева¹, Д. А. Воронов^{3,4}, А. Н. Пантюлин¹, Ю. Н. Чижова⁵, В. П. Шевченко²

Поступило 21.11.2017 г.

Проведены исследования водоёмов, находящихся на разных стадиях отделения от моря, на северо-западном побережье Кандалакшского залива Белого моря. В конце зимнего периода, с 16 по 29.03.2013 г., были исследованы озёра Кисло-Сладкое, Трёхцветное, Нижнее Ершовское, Ермолинская губа и снег у причала Беломорской биологической станции им. Н.А. Перцова Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (ББС МГУ). Были изучены изотопные характеристики воды озёр, льда и снега, распределение солёности, температуры и содержания сероводорода.

DOI: 10.7868/S0869565218140207

Цель нашей работы – исследовать изотопный состав вод, льда и снега в отделяющихся от Белого моря водоёмах, сравнить новые изотопно-кислородные и изотопно-водородные профили 2013 г. с ранее полученными авторами в 2012 г. [1] и на основе этих данных идентифицировать структурные особенности этих водоёмов в зимний период.

Пробы воды из разных слоёв озёр отбирали с помощью шланга и погружного насоса MiniPurger WP 4012. Измерения температуры и солёности выполнены кондуктометром PrifiLine Cond 197i. Концентрации сероводорода в воде были определены на фотометре Эксперт-003. Образцы озёрной и морской воды, снега и льда анализировали в изотопной лаборатории географического факультета МГУ на масс-спектрометре “Delta V”.

Микробиологический анализ вод озёр Кисло-Сладкого и Трёхцветного выявил наличие живых анаэробных фототрофных бактерий [2, 3]. В озере Трёхцветном преобладали зелёноокрашенные серные бактерии [3, 4].

Озеро Нижнее Ершовское. При обследовании оз. Нижнего Ершовского 21.03.2013 г. был отмечен слабый запах сероводорода в придонных горизонтах с глубины 1,5 м. Температурные измерения показали заметное повышение температуры сверху вниз от $-0,1$ °C на поверхности до $6,1$ °C на глубине 2,5 м в придонной части.

Возле поверхности вода была пресной ($S = 0$), но уже начиная с глубины 0,5 м солёность возросла до 0,9 епс, а ниже 1 м по направлению ко дну солёность возрастает от 1,3 до 8,7 епс (см. табл. 1). Синхронно с увеличением солёности отмечается постепенное утяжеление изотопного состава воды сверху вниз. Здесь можно выделить зону миксолимниона мощностью не более 1 м, где вода является пресной и значения $\delta^{18}\text{O}$ составляют $-12,3$; $-12,4$ ‰, значения $\delta^2\text{H}$ $-88,2$; $-91,5$ ‰. В толще воды на глубине 1,0–2,5 м отмечено постепенное утяжеление изотопного состава воды: значения $\delta^{18}\text{O}$ изменяются от $-10,8$ ‰ на глубине 1,0 м до $-8,9$ ‰ на глубине 2,5 м, величины $\delta^2\text{H}$ от $-80,8$ до $-68,1$ ‰ (см. табл. 1). Придонный слой минималимниона в этом озере не выражен. При сравнении результатов исследования этого озера в 2013 г. с результатами 2012 г. обнаружены некоторые изменения в структуре водной толщи: менее выражен профиль солёности воды; величины $\delta^{18}\text{O}$ изменяются в диапазоне 3,5‰, в то время как в 2012 г. вариации значений $\delta^{18}\text{O}$ достигали 5‰ [1].

Озеро Трёхцветное. Отбор проб воды и льда из озера Трёхцветное был проведён 18.03.2013 г. На глубине 1,5–1,8 м были обнаружены массовые скопления бактерий зелёного цвета, ниже этого слоя отмечен сильный запах сероводорода. Измерение температуры воды показало повышение значений

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

² Институт океанологии им. П.П. Ширинова Российской Академии наук, Москва

³ Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича Российской Академии наук, Москва

⁴ Научно-исследовательский институт физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

⁵ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва

*E-mail: vasilch_geo@mail.ru

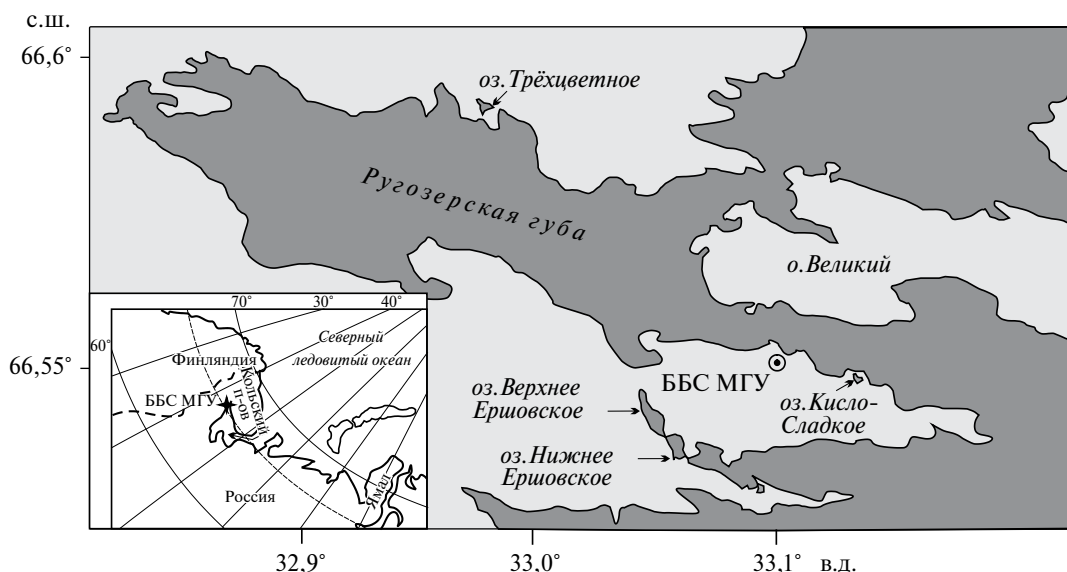


Рис. 1. Схема расположения станций на полуострове Киндо (Кандалакшский залив Белого моря).

от $-0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ на поверхности до $5,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в придонной части озера (см. табл. 1).

По распределению значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ в толще воды можно выделить три зоны: от 0 до 1 м – зона миксолимниона, где величины $\delta^{18}\text{O}$ изменяются от $-11,8$ до $-9,0\text{‰}$, а значения $\delta^2\text{H}$ от $-90,5$ до $-68,9\text{‰}$; 1,5–2,5 м – зона с переходными свойствами, где значения $\delta^{18}\text{O}$ от $-7,0$ до $-6,1\text{‰}$, а величины $\delta^2\text{H}$ от $-55,1$ до $-50,3\text{‰}$, и 2,5–7,0 м – зона монимолимниона, в которой отмечены наиболее высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ (однако не превышающие эти значения для морской воды) и довольно однородное распределение величин $\delta^{18}\text{O}$ по глубине от $-5,1$ до $-5,8\text{‰}$. Были получены необычные значения $\delta^2\text{H}$ в пределах слоя монимолимниона: от 2,5 до 4,0 м величины $\delta^2\text{H}$ менялись в узком диапазоне от $-41,4$ до $-50,3\text{‰}$, однако на глубинах 4,0–5,5 и 6,0–6,5 м получены anomalно высокие значения $\delta^2\text{H}$, достигающие $631,2\text{--}1109,4\text{‰}$ [6], что, возможно, обусловлено высокой концентрацией и активностью бактерий-сульфатредукторов, выделяющих сероводород. Пробы воды из зоны монимолимниона имели сильный запах сероводорода в течение 7–10 дней после отбора проб. В пределах придонного слоя воды величина $\delta^2\text{H}$ составила -40‰ (см. табл. 1).

Авторы, конечно, понимают, что такая изотопная аномалия, скорее, является сочетанием активной микробной деятельности и растворения сероводорода в воде. Высокие значения содержания дейтерия не характеристика воды, а изотопная характеристика смеси воды и растворённого сероводорода. Это подтверждено и тем, что при измерении значений $\delta^2\text{H}$ уже через месяц в тех же

образцах, из которых сероводород улетучился (исчез очень сильный запах сероводорода, характерный для свежих образцов), были получены естественные, гораздо более низкие концентрации дейтерия ($\delta^2\text{H}$ от -42 до -53‰). Но не привести такие интересные данные, тем более повторно полученные в разные годы, авторы посчитали неправильным, так как это заставит усовершенствовать методику изотопных исследований придонных вод меромиктических озёр, насыщенных H_2S .

Эти аномальные величины $\delta^2\text{H}$ могут быть связаны с искажением измерения дейтерия в присутствии газообразного сероводорода. Этот вопрос еще нуждается в дальнейшем исследовании. Вместе с тем необходимо отметить, что в промышленности для получения тяжелой воды (обогащения воды дейтерием) используется процесс ионного обмена Girdler Sulfide process, основанный на изотопном обмене между водой и сероводородом. Этот метод предложен Дж.С. Спиваком и К.Х. Гейбом [7]. Можно предположить сходный процесс изотопного обогащения воды и растворённых в ней газов в зоне монимолимниона.

По озёрному льду оз. Трёхцветное были получены значения $\delta^{18}\text{O}$ от $-10,2$ до $-15,1\text{‰}$, а $\delta^2\text{H}$ от $-74,4$ до $-107,7\text{‰}$. Наиболее изотопно лёгкий лёд формировался при участии снега. Наиболее изотопно тяжёлый ($\delta^{18}\text{O} = -10,2\text{‰}$; $\delta^2\text{H} = -74,4\text{‰}$) нижний слой льда сформирован при участии озёрной воды.

Озеро Кисло-Сладкое было обследовано 17.03.2013 г. Вода озера желтоватая, с запахом сероводорода. Температура воды в озере немного

Таблица 1. Значения температуры T , солёности S , $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ в воде и снежно-ледяном покрове водоёмов на полуострове Киндо (Белое море), март 2013 г.

№ и название станции на рис. 1	Проба	Горизонт, м	T , °C	S , епс	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	$\delta^2\text{H}$, ‰
1. Озеро Кисло-Сладкое	Снег	0	—	—	–20,46	–137,5
	Вода	0	–0,6	5,63	–10,18	–73,4
	—”—	0,5	–0,6	10,24	–4,52	–37,2
	—”—	1	0,5	23,48	–4,42	–31,8
	—”—	1,5	1,3	24,32	–4,32	–33,0
	—”—	2,0	1,6	24,56	–4,32	–28,8
	—”—	2,5	1,6	24,62	–4,22	–31,1
	—”—	3,0	1,6	24,65	–4,16	–31,8
	—”—	3,5	1,8	24,82	–4,22	–31,8
2. Озеро Трёхцветное	Лед	0–0,14	—	—	–12,34	–90,2
	Лед	0,19–0,26	—	—	–15,1	–107,7
	Лед	0,31–0,4	—	—	–10,22	–74,4
	Вода	0	–0,1	0,92	–11,79	–90,5
	—”—	0,5	0	0,94	–11,41	–91,9
	—”—	1	1,4	1,01	–9,03	–68,9
	—”—	1,5	3,0	7,39	–7,0	–55,1
	—”—	2,0 (а)	4,1	10,86	–6,3	–45,2
	—”—	2,5	4,9	15,65	–6,12	–50,3
	—”—	3,0 (а)	5,5	17,58	–5,6	–48,6
	—”—	3,5	5,8	18,87	–5,5	–45,2
	—”—	4	5,9	19,82	–5,3	631,2
	—”—	4,5	5,8	20,34	–5,4	779,1
	—”—	5	5,7	20,58	–5,4	1100,4
—”—	5,5	—	21,05	–5,3	1100,1	
—”—	6,0	5,3	21,45	–5,1	1109,4	
—”—	6,5	—	21,71	–5,4	1106,3	
—”—	7,0	5,1	—	–5,1	–40,0	
6. Озеро Нижнее Ершовское	Вода	0	–0,1	0	–12,44	–88,2
	—”—	0,5	1,9	1,3	–12,34	–91,5
	—”—	1,0	3,9	6,6	–10,80	–80,8
	—”—	1,5	4,9	7,7	–9,46	–69,0
	—”—	2,0	5,8	8,7	–9,36	–71,7
	—”—	2,5	6,1	8,7	–8,95	–68,1
ББС	Снег	0	—	—	–20,98	–148,3
	Снег	0	—	—	–18,20	–120,7

Примечание. Курсивом выделены anomalно высокие значения $\delta^2\text{H}$ (возможно, за счёт большого количества растворённых газов – сероводорода и водорода, которые даже могут искажать данные изотопных измерений) в водах с очень сильным запахом сероводорода.

повышается сверху вниз от $-0,6$ °C на поверхности до $+1,8$ °C в придонной части. Определения солёности S воды позволили выделить поверхностный слой опреснённой воды, в котором $S = 5,63$ епс. Уже на глубине 0,5 м значение солёности составило 10,24 епс, и в интервале глубин 1,0–3,5 м значения солёности менялись незначительно и были близки к таковым для морской воды Ругозерской губы.

В поверхностном слое воды оз. Кисло-Сладкое значение $\delta^{18}\text{O}$ составило $-10,2$ ‰, величина $\delta^2\text{H} = -73,4$ ‰. Остальная толща воды до глубины 3,5 м характеризуется однородными значениями $\delta^{18}\text{O}$ от $-4,2$ до $-4,5$ ‰, $\delta^2\text{H}$ от $-27,1$ до $-39,5$ ‰ (см. рис. 2).

Для идентификации вклада вод различного происхождения в балансовых оценках и изучении

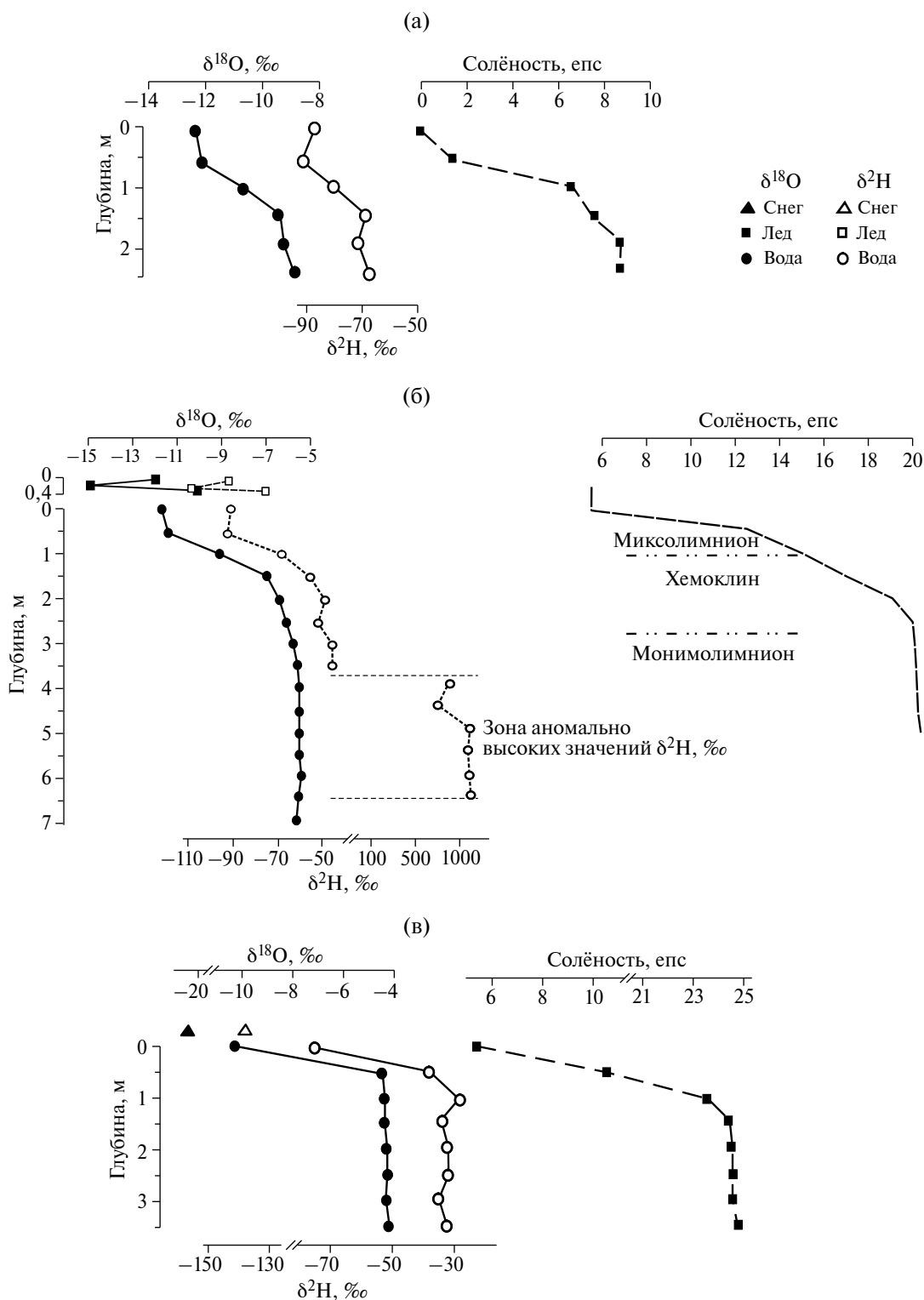


Рис. 2. Распределение значений солёности и изотопного состава во льду и воде озёр Нижнее Ершовское (а), Трёхцветное (б) и Кисло-Сладкое (в) по результатам опробования 2013 г.

трансформации водных масс в качестве гидрохимического трассера успешно используется параметр $\delta^{18}\text{O}$ (или/и $\delta^2\text{H}$) в сочетании с распределением солёности.

Глубокие и срединные воды Белого моря характеризуются значениями $\delta^{18}\text{O}$ около -2‰ и солёностью 30 епс [8]. Пресный компонент ($S = 0$) представлен речным стоком и атмосферными осадками,

которые характеризуются значением $\delta^{18}\text{O} = -14\text{‰}$. Воды Двины – основной реки, поставляющей пресную воду в Белое море, согласно наблюдениям [8] в период с 10 мая по 12 октября, характеризуются средними значениями $\delta^{18}\text{O} = -14\text{‰}$, при этом среднегодовые значения $\delta^{18}\text{O}$ атмосферных осадков, осреднённых за период с 1996 по 2000 г. по станции Кандалакша (база данных GNIP), также составляют $-14,1\text{‰}$.

На диаграмме $\delta^{18}\text{O}-S$ (рис. 3) точки, характеризующие воды оз. Нижнее Ершовское, смещены в область более высоких значений $\delta^{18}\text{O}$ от линии двухкомпонентного смешения. Для озера Трёхцветное процесс изотопного фракционирования в верхних горизонтах в зимний сезон обусловил в значительной мере нелинейную связь величин $\delta^{18}\text{O}$ с солёностью. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в поверхностном слое воды в 2013 г. заметно отрицательные и переход от миксолимниона к галоклину выражен на рис. 3 выпуклой кривой. Воды мониолимниона представлены морской водой Белого моря, частично опреснённой (см. рис. 3).

Образцы воды озера Кисло-Сладкое в верхнем горизонте также имеют нелинейное распределение $\delta^{18}\text{O}$ и S , что, по мнению авторов, отражает процесс отжата солей при льдообразовании в слое миксолимниона, что обусловило выпуклость аппроксимирующей кривой на рис. 3 при переходе от миксолимниона к галоклину. При этом в 2013 г. произошло значительное распреснение поверхностной воды озера, которое в 2012 г. было полностью солёным. В 2013 г. глубинные воды озера находятся на линии смешения срединных вод Белого моря с пресным компонентом (см. рис. 3).

Показано, что использование данных о распределении величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ совместно с солёностью и температурой является эффективным способом изучения источников воды, поступающей в отделяющиеся от моря водоёмы. Исследованные озёра можно разделить по степени отделения от моря. Озеро Нижнее Ершовское скорее всего в 2013 г. приобрело признаки меромиксии 1-го типа в результате адвекции морской воды и могло бы стать типичным меромиктическим, с выраженным придонным мониолимнионом [4, 5], с высокими концентрациями сероводорода. Однако небольшая глубина озера (2,5 м) этому препятствует.

Озеро Кисло-Сладкое в разные зимы может быть как однородным, так и стратифицированным (проявляющим черты меромиксии) и состоять из двух слоёв: очень тонкого верхнего аэрированного слоя и остальной насыщенной сероводородом водной массы. Чередование таких состояний связано с повторяющимися забросами морской воды.

Полностью отделившееся от моря озеро Трёхцветное является типично меромиктическим

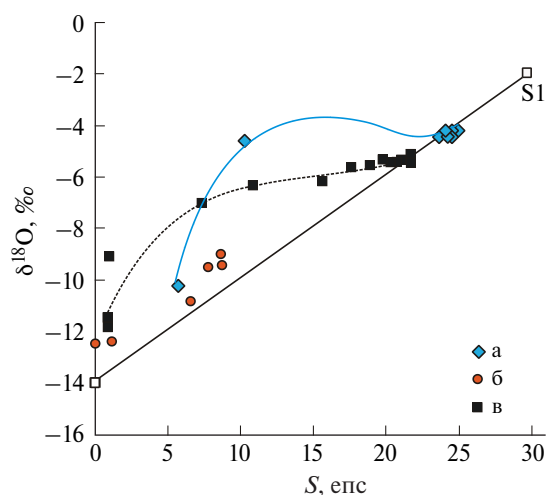


Рис. 3. Соотношение значений солёности и $\delta^{18}\text{O}$ в воде озера Кисло-Сладкое (а), Нижнее Ершовское (б) и Трёхцветное (в) по результатам опробования 2013 г. Горизонты отбора проб воды приведены в табл. 1.

и относится к 1-му типу эктогенной меромиксии, однако химическая стратификация этого озера происходит также в результате биологических процессов в глубоких водах (на глубинах от 4,0 до 6,5 м), что наиболее характерно для придонной меромиксии.

Авторы выражают благодарность директору ББС МГУ А.Б. Цетлину, Н.А. Демиденко, В.В. Сивонену, В.Т. Колбыко и коллективу биостанции за поддержку.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (изотопные определения и обобщения выполнены в рамках Соглашения № 14–27–00083–П, Ю.К. Васильчук, Ю.Н. Чижова, Н.А. Буданцева, химические определения в рамках гранта № 14–27–00114–П, В.П. Шевченко) и РФФИ (грант № 16–05–00548–а, микробиологические обобщения).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын А.П., Васильчук Ю.К., Шевченко В.П., Буданцева Н.А., Краснова Е.Д., Пантюлин А.Н., Филиппов А.С., Чижова Ю.Н. // ДАН. 2013. Т. 449. № 4. С. 467–473. DOI: 10.7868/S0869565213100204
2. Лунина О.К., Саввичев А.С., Краснова Е.Д., Кократская Н.М., Веслополова Е.Ф., Кузнецов Б.Б., Горленко В.М. // Микробиология. 2016. Т. 85. № 5. С. 531–544.
3. Krasnova E.D., Kharcheva A.V., Milyutina I.A., Voronov D.A., Patsaeva S.V. // J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom. 2015. V. 95. Iss. 8. P. 1579–1590.

4. *Kharcheva A.V., Krasnova E.D., Gorlenko V.M., Lunina O.N., Savvichev A.S., Voronov D.A., Zhiltsova A.A., Patsaeva S.V.* // Proc. SPIE. V. 9917. Id. 99170Q 16 p. DOI: 10.1117/12.2229855.
5. *Краснова Е.Д., Воронов Д.А., Демиденко Н.А., Кокрятская Н.М., Пантюлин А.Н., Рогатых Т.А., Самсонов Т.Е., Фролова Н.Л.* Тр. Беломорской биостанции МГУ. М.: Т-во науч. изданий КМК, 2016. Т. 12. С. 211–241.
6. *Васильчук Ю.К., Фролова Н.Л., Краснова Е.Д., Буданицева Н.А., Васильчук А.К., Добрыднева Л.В., Ефимова Л.Е., Терская Е.В., Чиждова Ю.Н.* // Вод. ресурсы. 2016. Т. 43. № 5. С. 555–566. DOI: 10.7868/S0321059616050126
7. *Geib K.H.* // Z. Elektrochem. 1938. V. 44. № 1. P. 81–88. DOI: 10.1002/bbpc. 19380440112
8. *Pavlov A.K., Stedmon C.A., Semushin A.V., Martma T., Ivanov B.V., Kowalczyk P., Granskog M.A.* // Continental Shelf Res. 2016. V. 119. P. 1–13.