

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДЫ В МЕРОМИКТИЧЕСКОМ ОЗЕРЕ ТРЕХЦВЕТНОМ НА БЕЛОМОРСКОМ ПОБЕРЕЖЬЕ¹

© 2016 г. Ю. К. Васильчук*, Н. Л. Фролова*, Е. Д. Краснова**, Н. А. Буданцева*,
А. К. Васильчук*, Л. В. Добрыднева*, Л. Е. Ефимова*, Е. В. Терская*, Ю. Н. Чижова*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
географический факультет

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, биологический факультет
119991 Москва ГСП-1, Ленинские горы

E-mail: vasilch_geo@mail.ru

Поступила в редакцию 02.06.2015 г.

Исследованы изотопные особенности оз. Трехцветного на Беломорском побережье в 2012–2015 гг. как в зимний, так и летний периоды. Оз. Трехцветное – отделяющийся от моря водоем с постоянной вертикальной стратификацией на протяжении всех лет наблюдений. Изучены изотопные, гидрофизические и биологические характеристики. По изотопному профилю толщи воды в озере можно выделить 3 зоны: 1) 0–1 м – зона миксолимниона, $\delta^{18}\text{O}$ варьирует от –12 до –11.1‰; 2) 1.0–3.0 м – зона с переходными свойствами, $\delta^{18}\text{O}$ – от –11.1 до –5.5‰; 3) 3.0–7.6 м – зона монимолимниона с наиболее высокими значениями $\delta^{18}\text{O}$ – от –5.5 до –4.7‰.

Ключевые слова: меромиктический водоем, изотопный состав, гидрохимический состав.

DOI: 10.7868/S0321059616050126

ВВЕДЕНИЕ

Цель работы – исследование особенностей изотопного состава воды в меромиктическом водоеме – оз. Трехцветном на побережье Кандакшского зал. Белого моря.

Меромиктический водоем (от греч. *meros* – часть, *mixis* – смешение) – озеро, в котором отсутствует циркуляция воды между слоями различной минерализации. Вода нижнего слоя более минерализованная и плотная, чем вода верхнего слоя. Исследуемое озеро названо Трехцветным за разные цвета трех его слоев: бурый – поверхностный, изумрудно-зеленый – средний и лимонно-желтый – нижний.

МЕСТОПОЛОЖЕНИЕ ИЗУЧАЕМОГО ОЗЕРА

Трехцветное оз. расположено в Пеккелинской губе Белого моря (рис. 1). Его координаты – 66°35.53' с.ш., 32°59.97' в.д. Размеры водоема: 340 × 150 м, наибольшая глубина – 7.5 м.

Абсолютная отметка льда в феврале 2014 г. – 1.25 м, а поверхности воды – 0.85 м. Площадь

водосбора – 643809 м², площадь самого озера – 32407 м², отношение площади бассейна к площади озера – 19.9. Приливных колебаний нет. Верхний из трех слоев озера – пресный слой желтоватого, иногда бурого цвета из-за гуминовых веществ, поступающих со стоком из болота; под ним – слой соленой воды, причем в области хемоклина на границе аэробной и анаэробной зон всегда присутствует ярко-зеленый слой воды с фототрофными бактериями [15]; ниже него – сероводородная соленая водная масса лимонно-желтого цвета, мутноватая из-за кристаллов серы. При подъеме придонной воды на поверхность в ней быстро образуются пузырьки газа. Проникновение света в этом озере ограничено верхним слоем в 1.5–2 м, поскольку зеленый слой, располагающийся в хемоклине, полностью поглощает свет из-за повышенной мутности, которая обусловлена огромной численностью бактерий [24]. Таким образом, большая часть водной массы приходится на афотическую зону.

Из всех известных водоемов, отделяющихся от моря, оз. Трехцветное больше всех соответствует понятию меромиктического. Вертикальная стратификация сохраняется в течение года и была одинаковой на протяжении шести лет наблюдений [10, 24].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (гранты № 14-27-00083 – изотопные исследования, 14-37-00038 – полевые работы).

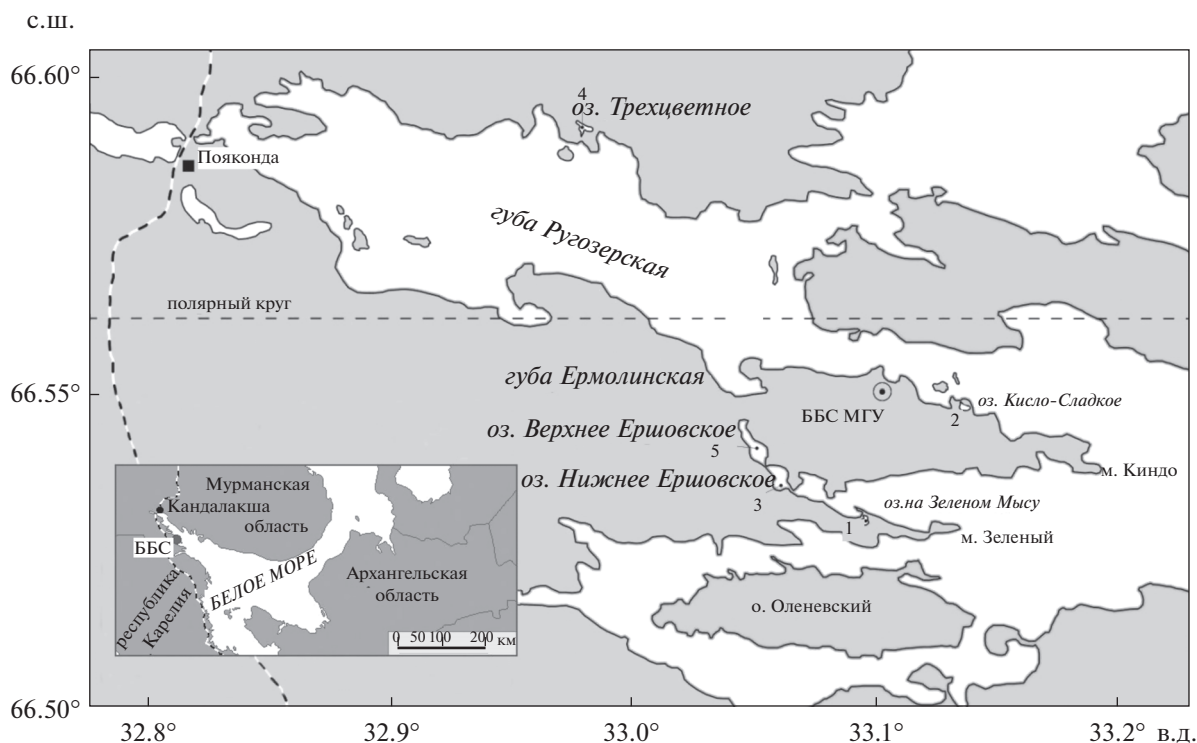


Рис. 1. Карта-схема расположения оз. Трехцветного и других исследованных озер на берегу Кандалакшского зал. Белого моря.

В ходе полевых работ были исследованы, кроме оз. Трехцветного, еще четыре водоема, находящиеся на разных стадиях отделения от моря: лагуна на Зеленом мысе, озера Кисло-Сладкое (полупресная лагуна), Нижнее Ершовское и Верхнее Ершовское (рис. 1). По степени обособления от моря изученные водоемы можно расположить следующим образом [7, 10, 23, 24]: 1) лагуна на Зеленом мысе находится в начальной стадии отделения, в ней есть постоянный приливной водообмен с морем; 2) Кисло-Сладкое оз. лишено постоянного водообмена, морская вода проникает в него во время сизигийных приливов, но высота порога не препятствует свободному стоку поверхностных вод; 3) в Нижнем Ершовском оз. из-за эпизодических заплесков в ямах есть придонный солоноватый слой; 4) Трехцветное оз. полностью отделено от моря, на что указывают двухметровый слой пресной воды и нижний соленый слой, характеристики которого почти не менялись в течение более шести последних лет (типичный признак меромиктического водоема); придонная водная масса в этом водоеме имеет желтовато-зеленый цвет (по всей вероятности, от полисульфидов), сильный запах сероводорода, и в ней содержится газ, образующий многочисленные мелкие пузырьки при подъеме пробы на поверхность; 5) Верхнее Ершовское оз. — полностью пресное.

МЕТОДИКА ОТБОРА И АНАЛИТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Отбор проб воды и льда из оз. Трехцветного был проведен 21 марта 2012 г., 18 марта 2013 г., 2 февраля 2014 г., 16 июня 2014 г. и 31 января 2015 г.

В указанных водоемах изучены изотопные, гидрофизические и биологические характеристики на разных глубинах. Пробы отбирались погружным насосом “Whale Premium Submersible Pump GP1352” (Ирландия) во флаконы объемом 50 мл.

Температура и соленость (электропроводность) измерялись кондуктометром “WTW Cond 315i”; pH, окислительно-восстановительный потенциал Eh измерялись, соответственно, pH-метром и Eh-метром “WaterLiner WMM-73”.

В январе и июне 2014 г. и в январе 2015 г. был определен состав главных ионов в гидрохимической лаборатории кафедры гидрологии суши географического ф-та МГУ [11, 12].

Изотопные исследования оз. Трехцветного были выполнены трижды в зимнее время через неделю после отбора проб. Соотношение стабильных изотопов кислорода и водорода было определено в 2012, 2013 и 2015 гг. Образцы воды анализировались в изотопной лаборатории географического факультета МГУ на масс-спектрометре “Delta-V” со стандартной опцией газ-бенч.

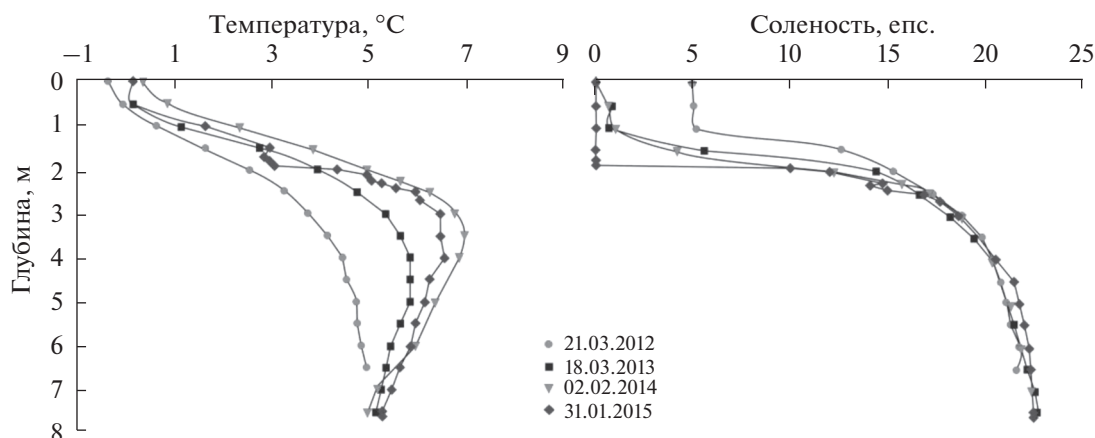


Рис. 2. Профили температуры (а) и солености воды (б) в оз. Трехцветном.

Концентрация стабильных изотопов выражена относительной величиной в промилле (‰), что соответствует 10^{-3} , и обозначена в виде δ . Для расчета значений $\delta^{18}\text{O}$ используется разность значений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в стандарте и измеряемом образце по формуле:

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{образец}} - ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{стандарт}})}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{стандарт}}} \times 1000\text{‰}.$$

Для расчета значений δD используется разность значений $\text{D}/^1\text{H}$ в стандарте и измеряемом образце по формуле:

$$\delta\text{D} = \frac{(\text{D}/^1\text{H}_{\text{образец}} - \text{D}/^1\text{H}_{\text{стандарт}})}{\text{D}/^1\text{H}_{\text{стандарт}}} \times 1000\text{‰}.$$

Для измерений использован международный стандарт среднеокеанической воды V-SMOW ($\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$, $\delta\text{D} = 0\text{‰}$), международные стандарты GISP ($\delta^{18}\text{O} = -24.76\text{‰}$, $\delta\text{D} = -189.5\text{‰}$), SLAP ($\delta^{18}\text{O} = -55.5\text{‰}$, $\delta\text{D} = -427.5\text{‰}$), собственный лабораторный стандарт МГУ – снег ледника Гарабаши ($\delta^{18}\text{O} = -15.60\text{‰}$, $\delta\text{D} = -110.0\text{‰}$). Точность определений $\delta^{18}\text{O}$ составила 0.1‰ , а $\delta\text{D} = 0.6\text{‰}$ [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ ГИДРОФИЗИЧЕСКИХ, ГИДРОХИМИЧЕСКИХ, БИОЛОГИЧЕСКИХ И ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОЗЕРНОЙ ВОДЫ

В период исследований оз. Трехцветное характеризовалось четкой вертикальной стратификацией и тремя характерными слоями различной окраски. В начале наблюдений в феврале 2012 г. соленость поверхностного слоя была необычно высокой ($4.9\text{--}5.2\text{‰}$) из-за экстремально объемного поступления морской воды во время наводнения осенью 2011 г. К следующей зиме соле-

ность в поверхностном слое уменьшилась до 0.8‰ , еще через год – до 0.6‰ и к зиме 2015 г. соленость в нем упала до нуля при общей минерализации ~ 400 мг/л (рис. 2).

Граница распространения сероводорода, связанный с нею хемоклин между аэробной и анаэробной зонами и маркирующий ее зеленый бактериальный слой тоже меняли свое положение. В 2012 г. слой находился на глубине 1.5 м, в последующие годы он постепенно смещался вниз до горизонта 2 м. Ниже этой отметки соленость воды во все годы была постоянной, а температура воды зимой 2012 г. была немного ниже, чем в последующие годы (со временем она постепенно увеличивалась). У самого дна на глубине 7–7.5 м температура зимой во все годы наблюдений была одинаковой ($4.9\text{--}5.1^\circ\text{C}$, различия – в пределах ошибки измерений; см. рис. 2).

В теплое время года распространение кислорода в оз. Трехцветном ограничивается глубиной 1.5–1.9 м (рис. 3). В хемоклине начиная с глубины 1.6–2.0 м кислород исчезает, окислительно-восстановительный потенциал становится отрицательным.

Значения pH, измеренные в 2014–2015 гг., варьировали в диапазоне 6.4–8.04, наименьшие значения зарегистрированы подо льдом (рис. 4). В центре пресного слоя значения pH повышались, причем в 2014 г. они достигли рекордного значения – 8.04. В 2015 г. второй подъем величины pH отмечен в хемоклине на глубине 2 м, что, по всей вероятности, свидетельствует об активном фотосинтезе. Ниже хемоклина начиная с глубины 2.1 м значения pH резко уменьшились и продолжали падать ко дну. На глубине 5.5 м в толще сероводородной водной массы в 2015 г. наблюдался локальный подъем pH.

Распределение изотопного состава воды в оз. Трехцветном (рис. 5; табл. 1) показывает стра-

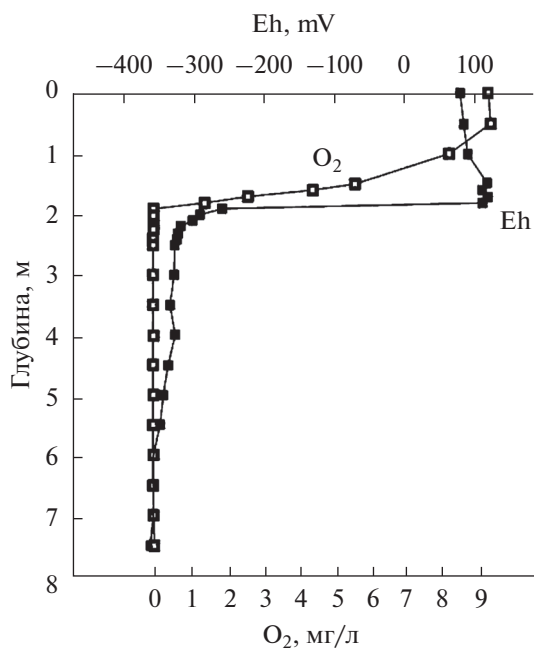


Рис. 3. Концентрация растворенного кислорода и Eh в оз. Трехцветном в июне 2014 г.

тификацию водной толщи. По изотопному профилю в толще воды можно выделить 3 зоны. Первая зона – на глубине 0–1 м (0–0.5 м) – зона миксолимниона, где значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD варьировали, соответственно: в 2012 г. – от -10.8 до -10.2‰ и от -78.3 до -79.4‰ , в 2013 г. – от -11.8 до -11.4‰ и от -90.5 до -91.9‰ . В 2015 г. значения $\delta^{18}\text{O}$ в зоне мимомимниона варьировали от -12.1 до -11.1‰ . Вторая зона – хемоклин – выделена в 2013 и 2015 гг. в интервале глубин 0.5–1 (3) м. В 2013 г. значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD повышались соответственно от -11.4 до -5.8‰ и от -91.9 до -46.2‰ . В 2015 г. значения $\delta^{18}\text{O}$ в этой зоне варьировали от -11.1 до -5.5‰ (рис. 5б, 5в). Третья зона – на глубине 3.0–7.0 (7.6) м – зона мимомимниона, в которой отмечены наиболее высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ (однако не превышающие эти значения для морской воды) и довольно однородное распределение значений по глубине. В 2013 г. значения $\delta^{18}\text{O}$ варьировали в диапазоне от -5.8 до -5.1‰ , в 2015 г. – от -5.5 до -4.7‰ (рис. 5б, 5в; табл. 1). Полученные данные показывают, что в 2013 и 2015 гг. оз. Трехцветное характеризовалось выраженной меромиктической структурой водной толщи. В 2012 г. меромиктическая структура была нарушена в результате внедрения морских вод. Ниже зоны мимомимниона до дна (глубина 1–6 м) наблюдалось постепенное повышение значений изотопного состава воды: $\delta^{18}\text{O}$ – от -10.2 до $+2.1\text{‰}$ (рис. 5а), δD – от -79.4 до -42.4‰ .

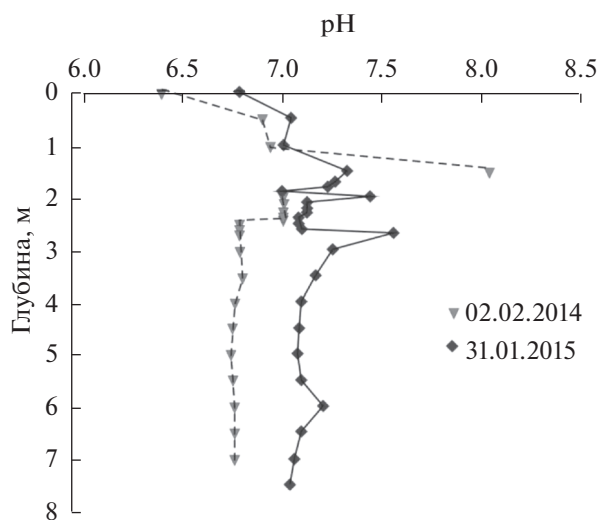


Рис. 4. Распределение pH воды по глубине в оз. Трехцветном.

В пределах слоя мимомимниона получены нехарактерные значения δD : в 2013 г. на глубине от 4 до 6.5 м зарегистрированы anomalously высокие значения δD – от 779.1 до 1109.4 ‰ , в 2015 г. на глубине 3.5–7.6 м получены значения δD от 1638.4 до 2446.7 ‰ .

Благодаря меромиктической структуре, поступлению достаточного количества органических веществ и наличию сульфатов в придонной водной массе в больших количествах накапливается сероводород. Процесс сульфатредукции активнее всего идет в хемоклине и в донном грунте. Из водоемов, в которых определяли концентрацию сероводорода, оз. Трехцветное входит в число мировых лидеров. Если в качестве эталона по анаэробным условиям рассматривать Черное море, где содержание сероводорода достигает 9.6 мг/л, или фьорд Фрамаварен (Норвегия), в придонных водах которого этот показатель достигает значения 6 мМ/л [17, 26], что соответствует 204 мг/л, то в мимомимнионе оз. Трехцветного содержание сероводорода может вдвое и втрое превышать эту величину [24].

Химический состав вод озера – хлоридно-натриевый (табл. 2). Ниже хемоклина устойчивая плотностная стратификация существует в течение всего года, поэтому концентрации основных ионов остаются практически постоянными. Сумма ионов возрастает от 13 г/л на глубине 2 м до 20 г/л на глубине 6 м (рис. 6). Такие высокие значения минерализации характерны для воды Кандалакшского зал. Белого моря, минерализация которой в зимнее время подо льдом достигала 26.6 г/л (табл. 3). Лед и снежный покров Кандалакшского зал. характеризовались намного более низкой минерализацией (от 1 до 2.8 г/л), при этом

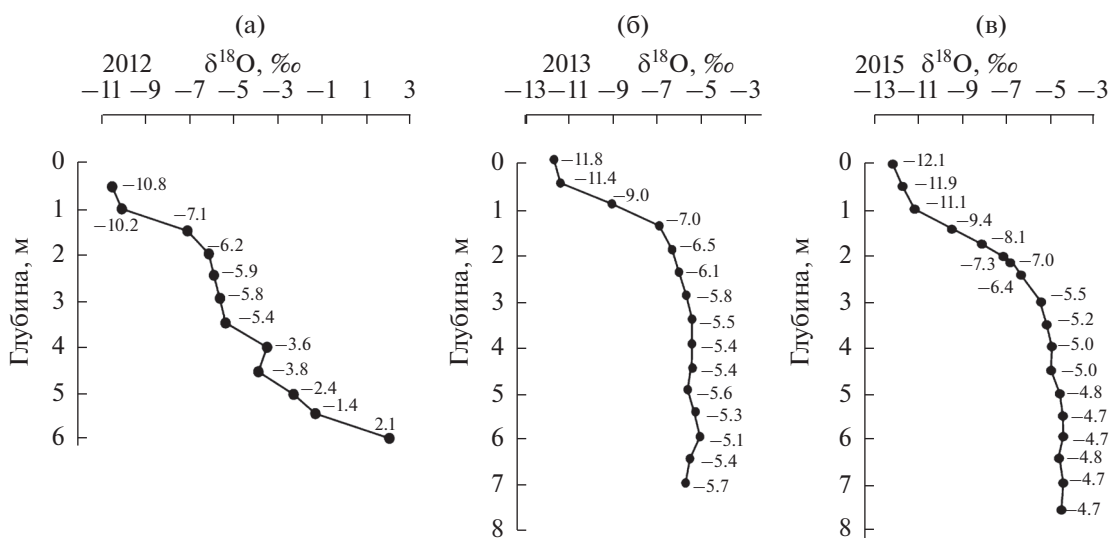


Рис. 5. Распределение значений δ¹⁸O по глубине в воде меромиктического оз. Трехцветного в 2012 г. (а), 2013 г. (б) и 2015 г. (в).

в составе ионов отмечалось преобладание натрия и хлора, типичное для морской воды.

Особенность распределения сульфат-ионов по глубине водной толщи в оз. Трехцветном – выраженный максимум концентрации в интервале 2–4 м, после чего происходит ее уменьшение, что для других ионов не прослеживается.

На глубине 2 м SO₄/Cl = 0.14, в придонных слоях ~0.05, в то время как в оз. Кисло-Сладком и озере-лагуне у Зеленого мыса с типично морскими водами это отношение по всему вертикальному профилю составляет ~0.11.

Микробиологический анализ вод Кисло-Сладкого и Трехцветного озер выявил наличие живых анаэробных фототрофных бактерий [6, 13, 25]. В оз. Трехцветном преобладали зеленоокрашенные серные бактерии.

В августе и сентябре 2013 и 2014 гг. было проведено исследование спектров поглощения света и спектров флуоресценции в разных слоях воды пяти водоемов, отделяющихся от Белого моря, в результате чего получены вертикальные профили распределения фототрофных микроорганизмов.

Максимумы полученных значений приходились на зону хемоклина, который в разных водоемах располагается на различных глубинах: а) в оз. Трехцветном – 1.7–1.9 м; б) в оз. Кисло-Сладком – 2.5–2.9 м; в) в оз. Нижнем Ершовском – 1.9–2 м; г) в лагуне на Зеленом мысе – 4–5 м [22, 24].

По спектрам испускания флуоресценции с максимумами в области 745 и 765 нм определено присутствие в хемоклине этих водоемов зеленых серобактерий двух типов: зеленоокрашенных и коричневоокрашенных [14]. Оценка доли содержания этих двух форм бактерий показала, что в

оз. Трехцветном на глубине с максимальной концентрацией зеленых серных бактерий содержались только зеленоокрашенные зеленые серные бактерии – 98.0 ± 2.0%. В нижних слоях преобладают коричневоокрашенные зеленые серные бактерии, которым, в силу особенностей пигментного состава, для фотосинтеза нужно меньше света.

Таблица 1. Вариации значений δ¹⁸O в воде оз. Трехцветного в 2012, 2013 и 2015 гг.

Глубина отбора, м	δ ¹⁸ O, ‰		
	2012 г.	2013 г.	2015 г.
0	–	–11.8	–12.1
0.5	–10.8	–11.4	–11.9
1	–10.2	–9.0	–11.1
1.5	–7.1	–7	–9.4
1.7	–	–	–8.1
2	–6.2	–6.6	–7.3
2.1	–	–	–7.0
2.5	–5.9	–6.1	–6.4
3	–5.8	–5.8	–5.5
3.5	–5.4	–5.5	–5.2
4	–3.6	–5.4	–5.0
4.5	–3.8	–5.4	–5.0
5	–2.4	–5.6	–4.8
5.5	–1.4	–5.3	–4.7
6	2.1	–5.1	–4.7
6.5	–	–5.4	–4.8
7	–	–5.7	–4.7
7.6	–	–	–4.7

Таблица 2. Химический состав воды и льда оз. Трехцветного (январь 2014 г.)

Глубина, м	pH	Форма выражения	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Сумма анионов	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Сумма катионов	Сумма ионов
Лед	7.04	мг/л	13.4	11.3	58.8	83.5	4.6	7.1	25.5	12.6	49.8	133.3
		%-экв	5.1	5.4	38.1	48.5	5.3	13.3	25.5	7.4	51.5	
0.5	6.94	мг/л	56.1	39.1	206.9	302.2	10.80	15.6	96.4	3.5	126.3	428.5
		%-экв	6.8	6.0	42.1	54.9	4.0	9.5	31.0	0.7	45.1	
1	7.04	мг/л	58.6	117.0	704.9	880.5	24.96	49.9	414.0	8.1	497.0	1377.4
		%-экв	2.1	5.2	42.4	49.7	2.7	8.8	38.5	0.4	50.3	
2	7.11	мг/л	329.5	998.0	5750.0	7077.5	136.5	422.0	4040.0	182.4	4780.8	11858.3
		%-экв	1.3	5.1	39.5	45.9	1.7	8.5	42.8	1.1	54.1	
4	6.93	мг/л	1055.6	1317.8	9025.8	11399.3	187.8	637.2	6300.0	218.0	7343.0	18742.2
		%-экв	2.7	4.3	39.7	46.7	1.5	8.2	42.8	0.9	53.3	
6	6.85	мг/л	2410.3	463.6	10392.9	13266.8	213.4	660.5	6300.0	220.0	7394.0	20660.7
		%-экв	5.8	1.4	42.6	49.8	1.6	7.9	39.9	0.8	50.2	
7.5	6.79	мг/л	2135.7	617.1	9807.0	12559.8	222.4	681.0	6200.0	214.0	7317.4	19877.2
		%-экв	5.253	1.928	41.464	48.645	1.666	8.405	40.460	0.824	51.4	

ВЕРОЯТНЫЕ ПРИЧИНЫ ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ ОЗЕРНОЙ ВОДЫ

Многочисленные исследования меромиктических континентальных и отделяющихся прибрежных водоемов показали, что в зоне монимонимниона отмечается высокая концентрация газов – метана и сероводорода, образующихся в результате разложения органики в бескислородной среде.

Заключительные этапы разложения органического вещества осуществляют вторичные анаэробы. К ним, в первую очередь, относятся гидрогенотрофные организмы – метаногены и сульфатредукторы. Продукты их обмена – метан и сероводород. Сульфатредукторы в условиях повышенной минерализации имеют достаточно сульфатов и органического вещества для осуществления своего обмена в полной мере. В щелочных условиях сероводород присутствует в форме относительно нетоксичных гидросульфид- и сульфид-ионов: $\text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$ и $\text{HS}^- = \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$.

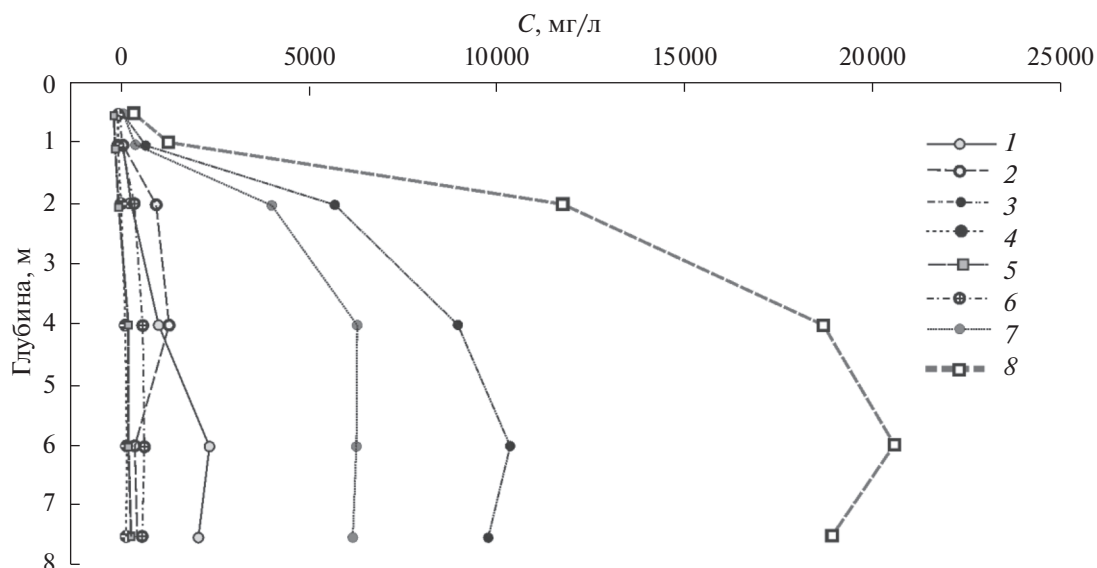


Рис. 6. Вертикальное распределение концентрации компонентов солевого состава в оз. Трехцветном зимой 2014 г. 1 – гидрокарбонаты, 2 – сульфаты, 3 – хлориды, 4 – кальций, 5 – калий, 6 – магний, 7 – натрий, 8 – минерализация.

Таблица 3. Гидрохимический состав, минерализация (М) и концентрация растворенных солей (TDS) снега и льда на берегу Кандалакшского зал. Белого моря

pH	М, мг/л (TDS, мкСм)	HCO ₃ ⁻ , %-экв	Cl ⁻ , %-экв	SO ₄ ²⁻ , %-экв	NO ₃ ⁻ , %-экв	Ca ²⁺ , %-экв	Mg ²⁺ , %-экв	Na ⁺ , %-экв	K ⁺ , %-экв
Снег свежий									
6.56	992.4 (1944)	0.00	88.08	11.92	0.00	7.26	17.98	70.22	4.54
Глубина 0–5 см									
6.69	2750.6 (5420)	0.00	87.22	12.78	0.00	7.92	16.53	73.81	1.74
Глубина 15–20 см									
6.79	2647.7 (5410)	0.00	88.24	11.76	0.00	8.13	17.11	72.81	1.95
Глубина 20–27 см									
6.58	2388.7 (4200)	0.00	87.89	12.11	0.00	7.25	17.44	72.85	2.46
Вода подо льдом									
7.31	26599.3 (40000)	0.00	86.62	13.38	0.00	3.88	16.39	78.00	1.73

Полученные данные об изотопном составе кислорода воды прибрежных водоемов могут указывать на возможность периодического поступления морских вод. Так, изотопный анализ воды соленого оз. Нурум (Nurume) в Антарктиде показал, что в зоне мнимолимниона на глубине 16 м отмечены значения $\delta^{18}\text{O} = 7.9$ – близкие к морским, в то время как в зоне миксолимниона на глубине 1.5 м $\delta^{18}\text{O} = -16.4\text{‰}$ [16].

В меромиктическом оз. Ловоярви (Финляндия) в зоне мнимолимниона (на глубине 10–17.5 м) отмечено высокое содержание растворенного неорганического углерода (РНУ) – 1750–5020 $\mu\text{моль/л}$ (для сравнения – в зоне миксолимниона этот показатель составил 400 $\mu\text{моль/л}$); также отмечено повышение значений $\delta^{13}\text{C}$ РНУ в нижней части водной толщи от -18 до -6‰ . Содержание метана в зоне мнимолимниона также резко возрастает от значений, близких к нулю в верхней части водной толщи, до 200–3100 $\mu\text{моль/л}$ в придонной части [27].

Высокие концентрации РНУ и метана, а также высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ РНУ в зоне мнимолимниона обусловлены анаэробным окислением органики. Предпочтительное потребление ^{12}C РНУ в процессе метаногенеза объясняет обогащение по $\delta^{13}\text{C}$. Значения $\delta^{13}\text{C}$ метана постепенно утяжеляются снизу вверх от -74‰ на глубине 15 м до -50‰ на глубине 1 м, что указывает на аэробное и анаэробное окисление метана. В оз. Ловоярви ниже 2 м вода сильно обеднена кислородом, поэтому все типы окисления метана идут в анаэробных условиях. Изотопно обедненный углерод метана лучше потребляется зоопланктоном, на что указывает более легкий изотопный состав ^{13}C

зоопланктона по сравнению с изотопным составом ^{13}C дисперсного органического материала [27].

Определение изотопно-кислородного и дейтериевого состава воды озера, однако, не выявило в зоне мнимолимниона утяжеление изотопного состава, такого как в исследованных озерах на побережье Белого моря. Наиболее высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ (-9.5 , -11.5‰) и δD (-75 , -85‰) отмечены там в поверхностном горизонте воды. Отмечено облегчение изотопного состава с глубиной до -12.3‰ по $\delta^{18}\text{O}$ и до -88‰ по δD , за исключением слоя воды на глубине 7–8 м, где вода несколько обогащена тяжелыми изотопами, что объясняется вторжением на этой глубине подземных вод [27].

Исследования изотопного и химического состава меромиктических озер Канадской Арктики обнаруживают постоянную стратификацию вод [21, 29]. Исследован изотопный состав двух типичных меромиктических озер: 1) Гарроу (97° з.д., 76° с.ш.) – небольшое прибрежное озеро на о. Литтл Корнуэлл, глубина 47 м, урез воды – на высоте 12 м над уровнем моря; 2) София – на восточной окраине о. Корнуэлл (94° з.д., 74° с.ш.), глубина 50 м, урез воды – на высоте 7 м над уровнем моря.

Миксолимнион этих озер включает в себя воды со значениями $\delta^{18}\text{O}$ между -13.16 и -21.98‰ (рис. 7), что близко к изотопному составу местных атмосферных осадков. В зоне хемоклина значения $\delta^{18}\text{O}$ возрастают до -10‰ наряду с увеличением содержания хлоридов до 42 г/л, что отражает смешение поверхностных и глубинных вод. В зоне мнимолимниона гиперсоленые воды имеют значения $\delta^{18}\text{O} -8\text{‰}$.

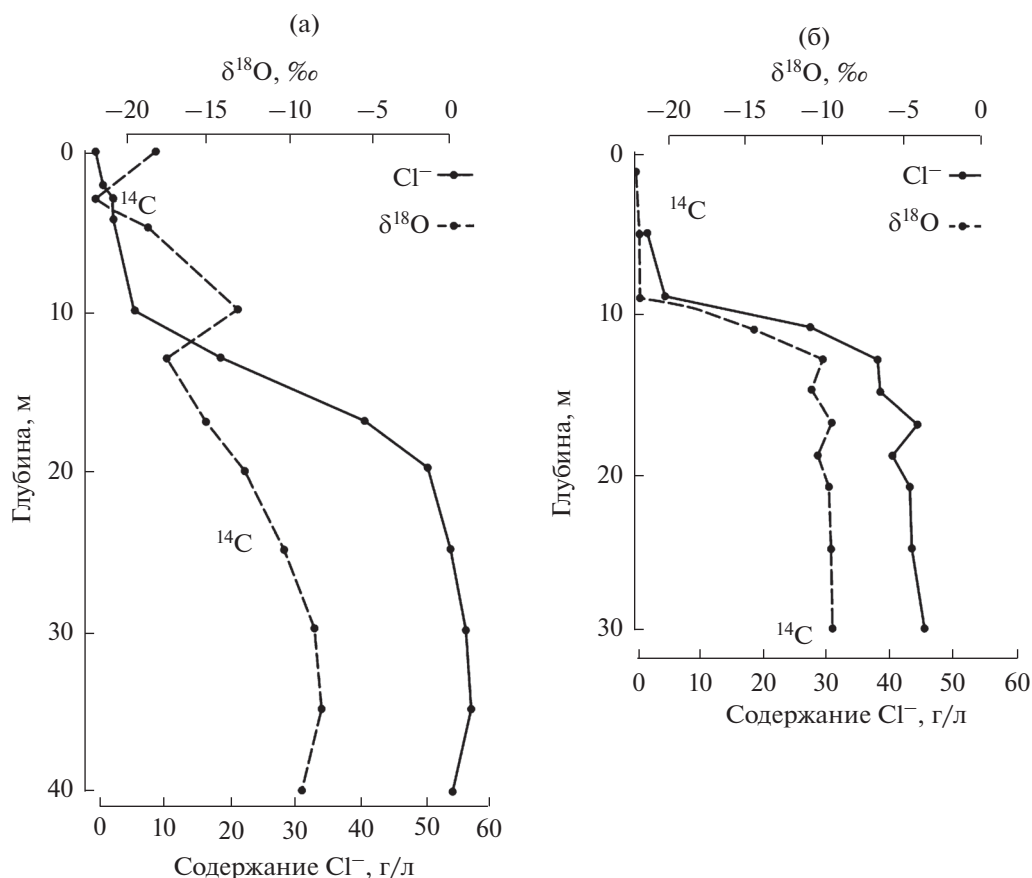


Рис. 7. Распределение изотопного состава и концентрации хлоридов по глубине в меромиктических озерах Гарроу, о. Литтл Корнуэлл (а), и София, о. Корнуэлл (б), Канадский арктический архипелаг (по [29]).

Радиоуглеродное датирование растворенного в воде углерода в зоне монимолимниона оз. Гарроу дало возраст 2580 ± 260 лет, в оз. София зарегистрирована современная активность ¹⁴C (т.е. 121.4% современного углерода), что предполагает современную инфильтрацию морских вод в озеро [29].

Изотопно-кислородный профиль толщи воды оз. Гарроу обнаруживает высокие значения δ¹⁸O в придонной части (рис. 7а) и позволяет выделить 3 зоны в толще воды: 0–12 м – зона миксолимниона, где вода меняется от пресной до солоноватой; 12–20 м – хемоклинная зона с переходными свойствами; 20–47 м – зона монимолимниона с экстремально высокой соленостью (в 2.5 раза выше, чем у морской воды).

В поверхностных водах оз. Гарроу значения δ¹⁸O варьируют от –18.16 до –21.98‰, содержание хлоридов – от 0.08 до 5.96 г/л. Этот изотопный сигнал согласуется с составом атмосферных осадков в высокоширотном “изотопном минимуме”. Очень небольшая примесь морских аэрозолей и растворенных циклических солей, вымываемых из атмосферы в прибрежных районах, отра-

жает небольшое влияние морской воды на атмосферные осадки. Морской паковый лед с западного побережья о. Литтл Корнуэлл характеризуется значением δ¹⁸O = –1.48‰, содержанием хлоридов – 18.08 г/л [29]. Самая верхняя часть поверхностной воды имеет δ¹⁸O = –18.16‰, что может отражать недавнее выпадение осадков с сезонно обогащенным изотопным составом. Снижение значений δ¹⁸O в нижележащем слое воды (–21.98‰) может отражать некоторый привнос ранневесенних осадков или даже талую снеговую воду.

В области хемоклина значения δ¹⁸O воды варьируют от –17.56 до –13.04‰ наряду с изменением содержания хлоридов. Такой состав соответствует умеренному перемешиванию между двумя различными компонентами (поверхностными или приповерхностными и придонными водами).

Соленость воды на большей глубине становится более высокой, чем у неразбавленной морской воды с гомогенным составом, сильно обедненным изотопически относительно SMOW. Для сравнения, С. Эпстайн и Т. Маеда [19] приво-

дят среднее значение солености 34.7‰ и $\delta^{18}\text{O} = -0.04\text{‰}$ для 31 образца воды, отобранных в Атлантическом и Тихом океанах на глубинах между 500 и 2000 м. Поверхностная вода в полярных морях имеет значения $\delta^{18}\text{O}$ между -2 и 0‰ . В зоне минималимниона значения $\delta^{18}\text{O}$ все еще отрицательные и варьируют между -10.56 и -8.21‰ [29]. Такое изотопное обеднение и химическая концентрация могут быть результатом промерзания, при котором происходит изотопное обогащение льда на 3‰ по ^{18}O за счет остающейся воды, в которой происходит концентрация раствора. Если кристаллизация воды происходит согласно процессу Релея, когда лед все время изолирован от остаточной воды после равновесного фракционирования, то изотопный состав остаточной воды должен экспоненциально обедняться. В оз. София П. Паже с соавторами [29] наблюдали такой же тренд распределения содержания хлоридов и $\delta^{18}\text{O}$ с глубиной (рис. 76): слой разбавленной воды в верхней 10-метровой толще переходит в хемоклин до глубины 13 м, который, в свою очередь, переходит в минималимнион с максимальной мощностью 37 м. По изотопному составу оз. София подобно оз. Гарроу: поверхностные воды характеризуются очень низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$ (до -21‰) и невысоким содержанием хлоридов (0.86 г/л).

В оз. София меромиксис возник недавно и обусловлен инфильтрацией рассолов в результате промерзания. По-видимому, здесь осуществляется постоянный приток морской воды в результате береговой трансгрессии через немерзлую зону в область многолетнемерзлых пород. Постоянная инфильтрация пресной воды в глубокие горизонты озера приводит к более гомогенному сигналу в слое минималимниона и к менее мощному слою хемоклина [29].

Значения $\delta^{18}\text{O}$ для обоих озер четко показывают, что в миксолимнионе, характеризующемся коротким временем пребывания воды, фиксируются изотопные флуктуации метеорных вод.

Гиперсоленые воды с их особо тяжелым изотопным составом могут присутствовать в минималимнионе в обоих озерах и без участия промерзания. Оно, скорее всего, происходило в результате так называемого креногенного засоления сразу после поднятия территории после отступления ледяной дамбы более 4 тыс. лет назад, когда озеро изолировалось от моря [28].

Исследование соленых содово-хлоридных и хлоридно-содовых озер Юго-Восточного Забайкалья показало высокую активность микробиологически обусловленной сульфат-редукции. Восстановление сульфатов активно протекает и в донных отложениях, и в водной толще. В хлоридно-содовом оз. Доронинском в придонных слоях в отдельные сроки фиксировалось до 50 мг/л се-

роводорода. Из рассматриваемых озер сульфат-редукция, судя по сильному характерному запаху и наличию черных илистых грязевых отложений, максимально проявлена в озерах Улан-Нор и Зун-Холво. В оз. Барун-Торей отмечена высокая интенсивность процесса восстановления сульфатов — скорость сульфат-редукции в цианобактериальном мате достигала 12 мг S/(дм³/сут) [2].

В оз. Соленом в Бурятии высокое содержание сульфидов отмечено в нижних горизонтах донных отложений, представленных черным вязким илом с резким запахом сероводорода. Определение содержания сульфидов в воде и в колонке донных отложений показало их увеличение с глубиной. В водной толще на поверхности озера концентрация сульфид-ионов была минимальной и составила 5 мг/л. С увеличением глубины от 0.5 до 1.5 м содержание HS^- колебалось в пределах от 14.2 до 15 мг/л. Резкое увеличение количества сульфид-ионов зафиксировано в придонном слое на глубине 2 м — 104.2 мг/л. На этой же глубине зарегистрировано очень низкое значение окислительно-восстановительного потенциала. В пробах донных отложений озера, отобранных с глубины 20 см, минимальное количество сульфид-ионов определено в поверхностных и подповерхностных слоях осадков. Так, в верхнем горизонте донных отложений (1–5 см) концентрация HS^- варьировала от 25 до 95.8 мг/л. С глубиной содержание HS^- в колонке донных осадков заметно увеличивалось. В донных осадках и мате оз. Соленого, характеризующихся наиболее высокой численностью сульфатредуцирующих бактерий, скорость процесса сульфатредукции достигает 0.70–1.80 мгS/(кг/сут) [3].

В оз. Шира отмечена довольно высокая активность микроорганизмов в зимнее время. А.С. Саввичев с соавторами [31] показали, что в оз. Шира содержание сероводорода в водной толще зимой не изменилось. Очевидно, что зимой дополнительный источник сероводорода в воде — донные осадки, в которых скорость сульфатредукции зимой даже выше (146 мг S м²/сут), чем летом (48 мг S м²/сут). На увеличение притока из донных осадков зимой также указывают и данные изотопного анализа серы сероводорода в водной колонке: среднее значение $\delta^{34}\text{S}$ летом составляет -43.1 , зимой -40.1‰ . Более тяжелый изотопный состав серы зимой может быть объяснен только поступлением изотопически более тяжелого сероводорода из донных осадков [31]. Также было отмечено, что в донных осадках оз. Шира скорость окисления метана зимой выше, чем летом.

На примере оз. Шира показано, что световые условия в зимний период могут быть благоприятнее, чем в летнее время, из-за повышения прозрачности миксолимниона. В результате пурпурные серные бактерии могут достигать высоких

численностей в подледный период, а их максимально возможная фотосинтетическая продукция в этот период в условиях малоснежной зимы может составлять значительную долю (~30%) в общегодовой [4].

Полученные авторами аномально высокие значения δD в мнимом лимнионе оз. Трехцветного могут быть связаны с высокой активностью микроорганизмов, которые осуществляют окислительно-восстановительные процессы с образованием водорода, сероводорода и метана.

Необходимо отметить, что столь высокие значения δD не обнаружены в других озерах, в том числе в исследованных авторами прибрежных Беломорских, как и в наземных природных объектах. В известных содовых меромиктических озерах экстремальные значения δD в воде достигают +29.7‰ в кратерном озере вулкана Эль Чичон (Мексика) [32] и +18‰ – в оз. Куэва-де-ла Мора (Испания) [30].

Единственный объект, по которому получены столь же высокие значения δD – это попутные воды, извлекаемые при эксплуатации нефтегазоконденсатных месторождений, например пластовые воды Астраханского газоконденсатного месторождения. При изучении попутных вод еще нескольких месторождений, в составе газовых залежей которых в заметных количествах присутствовали кислые компоненты, установлено систематическое отклонение изотопного состава водорода – от 10–100 до 200, 500 и 1300‰ (SMOW) по δD . В одном случае обогащение попутных вод тяжелым водородом превысило +2200‰ [5].

Уже более 30 лет исследуются изотопные эффекты в биологических системах с дейтерированной водой [8, 18]. Известно, что способность к адаптации к высоким концентрациям тяжелой воды связана с эволюционным уровнем организмов, т.е. чем ниже уровень развития, тем выше способность к адаптации. Изучение изотопных эффектов дейтерия в клетках микроорганизмов (метилотрофные бактерии, галобактерии, одноклеточные зеленые водоросли) при росте на средах с дейтерированной тяжелой водой (D_2O) показало, что даже выросшие на средах с низкой концентрацией D_2O клетки способны адаптироваться к ее высокой концентрации, вплоть до 98%. В результате на максимально дейтерированной среде получены адаптированные клетки, весь биологический материал которых вместо водорода содержит δD [9, 20].

Авторы предполагают две основные возможные причины такого аномально высокого обогащения дейтерием: 1) попадание в озеро снизу дейтерированных флюидов глубинных пластовых вод; 2) бактериальное фракционирование путем избирательного поглощения микроорганизмами протия.

ВЫВОДЫ

Исследована четырехлетняя динамика изотопно-геохимического состава воды в меромиктическом водоеме – оз. Трехцветном на побережье Кандалакшского зал.

Придонная водная масса в озере имеет желтовато-зеленый цвет (по всей вероятности, от полисульфидов). Граница распространения сероводорода, связанный с нею хемоклин между аэробной и анаэробной зонами и маркирующий ее зеленый бактериальный слой тоже меняли свое положение: в 2012 г. граница находилась на глубине 1.5 м, в последующие 3 года постепенно смещалась вниз до горизонта 2 м.

В 2012 г. изотопный профиль толщи воды озера показал нарушение меромиктической стратификации, обусловленное поступлением большого количества морской воды в результате нагона осенью 2011 г. В последующие годы изотопная стратификация водной толщи характеризовалась наличием трех зон: миксолимниона до глубины 1 м, где значения $\delta^{18}O$ и δD наиболее отрицательные; зона с переходными свойствами (глубина 1–3 м), в которой отмечается повышение значений изотопного состава воды в среднем от –11 до –5.5‰ по $\delta^{18}O$; придонная зона мнимом лимниона с наиболее высокими значениями изотопного состава, незначительно меняющимися по глубине.

Аномально высокие значения δD (достигающие в зоне мнимом лимниона 2446‰), возможно, обусловлены попаданием в водоем снизу дейтерированных флюидов глубинных пластовых вод или с бактериальным фракционированием путем избирательного поглощения микроорганизмами протия.

Авторы выражают благодарность А.Б. Цетлину (ББС МГУ), А.В. Савченко (ББС МГУ), Д.А. Воронову, Н.А. Демиденко, В.В. Сивонену, В.Т. Колбыко, А.Н. Пантюлину, А.С. Филиппову, В.П. Шевченко и коллективу биостанции за поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильчук Ю.К., Буданцева Н.А., Васильчук А.К., Чижова Ю.Н. Изотопные методы в географии. Ч. 3. Геохимия стабильных изотопов атмосферы и гидросферы. М.: Географ. фак. МГУ, 2013. 216 с.
2. Замана Л.В., Борзенко С.В. Гидрохимический режим соленых озер Юго-Восточного Забайкалья // География и природные ресурсы. 2010. № 4. С. 100–107.
3. Захарюк А.Г. Распространение и активность алкалофильных сульфат- и железоредуцирующих бактерий в содовых озерах Забайкалья. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Улан-Удэ: Ин-т общей и эксперимент. биологии СО РАН, 2010. 23 с.
4. Зыкин Н.Н. Попутные воды нефтегазоконденсатных месторождений как нетрадиционное сырье

- для газохимического производства // Газовая промышленность. 2012. Спец. вып. С. 38–42.
5. *Зыков В.В.* Сезонная динамика фототрофных серных бактерий и их роль как палео-индикатора наличия сероводорода в меромиктических озерах Хаксии. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Красноярск: Ин-т биофизики СО РАН, 2012. 23 с.
 6. *Краснова Е.Д., Пантюлин А.Н., Маторин Д.Н., Тодоренко Д.А., Белевич Т.А., Милюткина И.А., Воронов Д.А.* Цветение криптофитовой водоросли *Rhodomonas* sp. (Cryptophyta, Rhodomonadaceae) в редокс зоне водоемов, отделяющихся от Белого моря // Микробиология. 2014. Т. 83. № 3. С. 346–354.
 7. *Лисицын А.П., Васильчук Ю.К., Шевченко В.П., Буданцева Н.А., Краснова Е.Д., Пантюлин А.Н., Филиппов А.С., Чиждова Ю.Н.* Изотопно-кислородный состав воды и снежно-ледяного покрова отделяющихся водоемов на разных стадиях изоляции от Белого моря // Докл. РАН. 2013. Т. 449. № 4. С. 467–473.
 8. *Лобышев В.Н., Калинин Л.П.* Изотопные эффекты D_2O в биологических системах. М.: Наука, 1978. 215 с.
 9. *Мосин О.В., Игнатов И.* Изучение изотопных эффектов тяжелой воды (D_2O) в биологических системах на примере клеток прокариот и эукариот // Биомедицина. 2012. № 3. С. 35–50.
 10. *Пантюлин А.Н., Краснова Е.Д.* Отделяющиеся водоемы Белого моря: новый объект для междисциплинарных исследований // Материалы XIX Международ. науч. конф. (Школы) по морской геологии. М.: ГЕОС, 2011. Т. 3. С. 241–245.
 11. Руководство по методам химического анализа поверхностных вод суши. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 541 с.
 12. Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового Океана. М.: ВНИРО, 2003. 202 с.
 13. *Саввичев А.С., Лунина О.Н., Русанов И.И., Захарова Е.Е., Веслополова Е.Ф., Иванов М.В.* Микробиологические и изотопно-геохимические исследования озера Кисло-Сладкое – меромиктического водоема на побережье Кандалакшского залива Белого моря // Микробиология. 2014. Т. 83. № 2. С. 191–203.
 14. *Харчева А.В.* Флуоресценция оксигенных и аноксигенных фототрофов отделяющихся водоемов Белого моря. Дипломная работа студентки каф. общей физики физ. фак. МГУ. М.: МГУ, 2014. 49 с.
 15. *Харчева А.В., Краснова Е.Д., Воронов Д.А., Горшкова О.М., Пацаева С.В.* Спектрально-оптические и физико-химические свойства воды в меромиктических водоемах Кандалакшского залива Белого моря // Геология морей и океанов: Материалы XX Международ. науч. конф. (Школы) по морской геологии. Т. III. М.: ГЕОС, 2013. С. 261–265.
 16. *Burton H.R.* Chemistry, physics and evolution of Antarctic saline lakes. A review // *Hydrobiologia*. 1981. V. 82. P. 339–362.
 17. *Behnke A., Bunge J., Barger K., Breiner H-W., Stoeck V.A., Stoeck T.* Microeukaryote community patterns along an O_2/H_2S gradient in a supersulfidic anoxic fjord (Framvaren, Norway) // *Appl. Environ. Microbiol.* 2006. 72(5). 3626–3636
 18. *Cleland W.N., O'Leary M.H., Northrop D.D.* Isotope Effects on Enzyme Catalyzed Reactions. Baltimore; London; Tokyo: Univ. Park Press, 1976. 303 p.
 19. *Epstein S., Mayeda T.* Variation of ^{18}O content of waters from natural source // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1953. 4(5). P. 213–224.
 20. *Fang J., Li C., Zhang L., Davis T., Kato C., Bartlett D.H.* Hydrogen isotope fractionation in lipid biosynthesis by the piezophilic bacterium *Moritella japonica* DSK1 // *Chem. Geol.* 2014. V. 367. P. 34–38
 21. *Jeffries M.O., Krouse H.R., Shakur M.A., Harris S.A.* Isotope geochemistry of stratified Lake "A", Ellesmere Island, N.W.T. // *Canadian J. of Earth Sci.* 1984. V. 21. P. 1008–1017.
 22. *Kharcheva A.V., Krasnova E.D., Voronov D.A., Patsaeva S.V.* Spectroscopic study of the microbial community in chemocline zones of relic meromictic lakes separating from the White Sea // Proc. SPIE 9448. Saratov Fall Meeting, 2014. Optical Technologies in Biophysics and Medicine XVI; Laser Physics and Photonics XVI; and Computational Biophysics. 2015. V. 94480I. doi 10.1117/12.2180066
 23. *Krasnova E.D., Pantyulin A.N., Belevich T.A., Voronov D.A., Demidenko N.A., Zhitiina L.S., Ilyash L.V., Kokryatskaya N.M., Lunina O.N., Mardashova M.V., Prudkovsky A.A., Savvichev A.S., Filippov A.S., Shevchenko V.P.* Multidisciplinary studies of the separating lakes at different stage of isolation from the White Sea performed in March 2012 // *Oceanology*. 2013. 53 (5). P. 639–642.
 24. *Krasnova E., Voronov D., Frolova N., Pantyulin A., Samsonov T.* Salt lakes separated from the White Sea // *EARSEL Proc.* 2015. 14(S1). P. 8–22.
 25. *Lunina O.N., Savvichev A.S., Kuznetsov B.B., Pimenov N.V., Gorlenko V.M.* Anoxygenic phototrophic bacteria of the Kисло-Sladkoe stratified lake (White Sea, Kandalaksha Bay) // *Microbiology*. 2013. 82(6). P. 815–832.
 26. *Millero F.J.* The oxidation of H_2S in Framvaren Fjord // *Limnol. Oceanogr.* 1991. 36(5). P. 1007–1014.
 27. *Mutyaba C.* A stable isotope study of the hydrological and carbon cycle in meromictic lake, Lovöjärvi. Master's thesis. Univ. Jyväskylä. 2012. 29 p.
 28. *Ouellet M., Dickman M., Bisson M., Pagé P.* Physico-chemical characteristics and origin of hypersaline meromictic Lake Garrow in the Canadian High Arctic // *Hydrobiol.* 1989. V. 172. P. 215–234.
 29. *Page P., Ouellet M., Hillaire Marcel C., Dickman M.* Isotopic analyses (^{18}O , ^{13}C , ^{14}C) of two meromictic lakes

- in the Canadian Arctic Archipelago // *Limnol. Oceanogr.* 1984. V. 29. № 3. P. 564–573.
30. *Sánchez-España J., Ercilla M.D., Cerdán F.P., Yusta I., Boyce A.J.* Hydrological investigation of a multi-stratified pit lake using radioactive and stable isotopes combined with hydrometric monitoring // *J. Hydr.* 2014. V. 511. P. 494–508.
31. *Savvichev A.S., Rusanov I.I., Rogozin D.Yu., Zakharova E.E., Lunina O.N., Bryantseva I.A., Yushov S.K., Pimenov N.V., Degermendzhi A.G., Ivanov M.V.* Microbiological and Isotopic-Geochemical Investigations of Meromictic Lakes in Khakasia in Winter // *Microbiol.* 2005. V. 74. № 4. P. 477–485.
32. *Taran Yu., Rouwet D.* Estimating thermal inflow to El Chichon crater lake using the energy-budget, chemical and isotope balance approaches // *J. Volcanol. Geothermal Res.* 2008. V. 175. Is. 4. P. 472–481.