

УДК 544.02(282.256.615)

СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ КАК ИНСТРУМЕНТ КОНТРОЛЯ ГРАНИЦ ЗАКРЫТЫХ ЭКОСИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ БАСЕЙНА Р. ВИТИМ

Пыряев Александр Николаевич^{1,2},
pyrayev@igm.nsc.ru

Новиков Дмитрий Анатольевич^{3,1},
NovikovDA@ipgg.sbras.ru

Максимова Анастасия Алексеевна^{1,3},
rock.nastaya64@gmail.com

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3.

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1.

³ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3/б.

Актуальность работы заключается в установлении влияния внешних макромасштабных факторов на изменение концентрационных и изотопных характеристик вод крупных водоемов.

Цель: исследование влияния переходов условно закрытых экосистем на состав стабильных изотопов (δD , $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C_{DIC}$) и насыщенность вод рек отдельными макрокомпонентами на примере р. Витим.

Методы. Анализ химического состава вод проводился методом титриметрии в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета. Определение комплекса величин δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C_{DIC}$ вод и растворенного неорганического углерода (DIC) проводилось в центре коллективного пользования ИГМ СО РАН с помощью прибора Isotope Ratio Mass Spectrometer FinniganTM MAT 253, снабженного приставками пробоподготовки H/Device и GasBench II.

Результаты. Представлены данные комплексного анализа изотопного состава водорода, кислорода вод и углерода растворенной углекислоты для одной из крупнейших рек Восточной Сибири – Витим, а также ряда ее притоков. Установлено, что значения δD и $\delta^{18}O$ изученных вод варьируют в диапазоне от $-173,0$ до $-149,1$ ‰ и от $-23,3$ до $-20,2$ ‰. Показано метеорное происхождение вод, построена локальная линия метеорных вод исследованного региона. Содержание DIC в изученных водах зависит от смены ландшафта. Значения $\delta^{13}C_{DIC}$ варьируют от $-17,1$ до $-9,0$ ‰ и свидетельствуют об участии в формировании DIC почвенной диффузионной и биогенной углекислоты. Полученная изотопно-концентрационная характеристика вод является инструментом, высокочувствительным к смене ландшафта – условной границы закрытых экосистем.

Ключевые слова:

Река Витим, поверхностные воды, стабильные изотопы кислорода, водорода, углерода, изотопно-концентрационная характеристика вод.

Введение

Река Витим, приток р. Лена, является одной из крупнейших рек Восточной Сибири, бассейн которой охватывает территорию более 7,5 тыс. км². Река Витим проходит огромный путь по Восточному Прибайкалью, минуя ряд условно закрытых экосистем Витимского государственного природного заповедника, включает в себя множество мелких и крупных притоков.

На текущий момент природные воды сибирских рек и водоемов в целом являются малоизученными с точки зрения стабильной изотопии кислорода и водорода вод, а также углерода растворенной углекислоты – DIC (dissolved inorganic carbon). Воды р. Витим и ее притоков не являются исключением, что следует расценивать как крупное упущение, поскольку вышеперечисленные параметры позволяют изучать историю вод прямыми методами [1]. Изотопный состав кислорода и водорода, а также $\delta^{13}C_{DIC}$, за последние десятилетия зарекомендовали себя как надежный ин-

струмент для решения вопросов генезиса природных вод [1, 2], источников влаги [3], взаимодействий в системе «вода–порода–газ–органическое вещество» [4–7], в исследованиях процессов водосбора, смешения водных потоков, межпластовых перетоков [8], переноса и седиментации влаги [3, 9, 10]. Получаемые изотопные данные позволяют оценить вклад индивидуальных источников в общее питание реки и ее притоков, оценить взаимодействие вод с окружающими породами и органическим веществом [4, 6, 7, 9, 10].

Поскольку р. Витим является крупнейшим притоком р. Лена в Прибайкалье, важно выяснить основные источники питания этой реки, вклад притоков в общий материальный баланс реки, берущей свое начало от маловодной речки Витимкан на западном побережье Байкала. Река имеет несколько резких смен условно закрытых экосистем на границах с горной местностью и равнинными участками. Исследовательский интерес состоял в изучении влияния одного из таких переходов на границе раздела горная мест-

ность (поселок Мама, Иркутская область, 58°18'20" с.ш. 112°54'23" в.д.) – равнина (поселок Витим, Республика Саха (Якутия), 59°26'43" с.ш. 112°34'30" в.д.) на характеристики изотопного состава вод и водоразтворенной углекислоты, выявлении применимости стабильной изотопии как инструмента для условного обозначения таких границ.

Материалы и методы

В ходе экспедиционных работ, проведенных в июне–июле 2019 г., было отобрано 20 проб вод как непосредственно из р. Витим, так и из ее притоков. Отбор проб проводился совместно с выполнением сейсморазведочных работ по реке Витим, предварительная пробоподготовка выполнялась в соответствии с общепринятыми методиками. На месте отбора пробы отфильтровывались через нейлоновый фильтр (0,45 мкм) для удаления взвеси с помощью системы вакуумной фильтрации, собирались в герметичные пробирки 50 мл, поверх крышек фиксировались парафильмом (Parafilm) для минимизации газообмена с окружением при транспортировке и хранении. Точки

отбора проб представлены на рис. 1, а, а результаты геохимических исследований приведены в [11]. Исследование изотопного состава кислорода, водорода вод, а также DIC проводилось в Аналитическом центре МИИ Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН на масс-спектрометре изотопных отношений FinniganTM MAT 253, снабженном приставками пробоподготовки H/Device (определения δD) и GasBench II (определения $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$). Изотопный состав кислорода вод и углерода DIC определялись в соответствии с известными методиками [12–15] с применением приставки пробоподготовки GasBench II. Изотопный состав водорода вод проводился с помощью приставки пробоподготовки H/Device в соответствии с методикой, представленной в [3]. Все измерения проводились относительно материалов сравнения МАГАТЭ: NBS-18 и NBS-19 – при измерениях $\delta^{13}C_{DIC}$; VSMOW2, SLAP2 и GISP – при измерениях δD и $\delta^{18}O$ [16]. Погрешность измерений не превышала 0,1 ‰ при анализе изотопного состава углерода, 0,2 ‰ – кислорода и 2 ‰ – водорода.

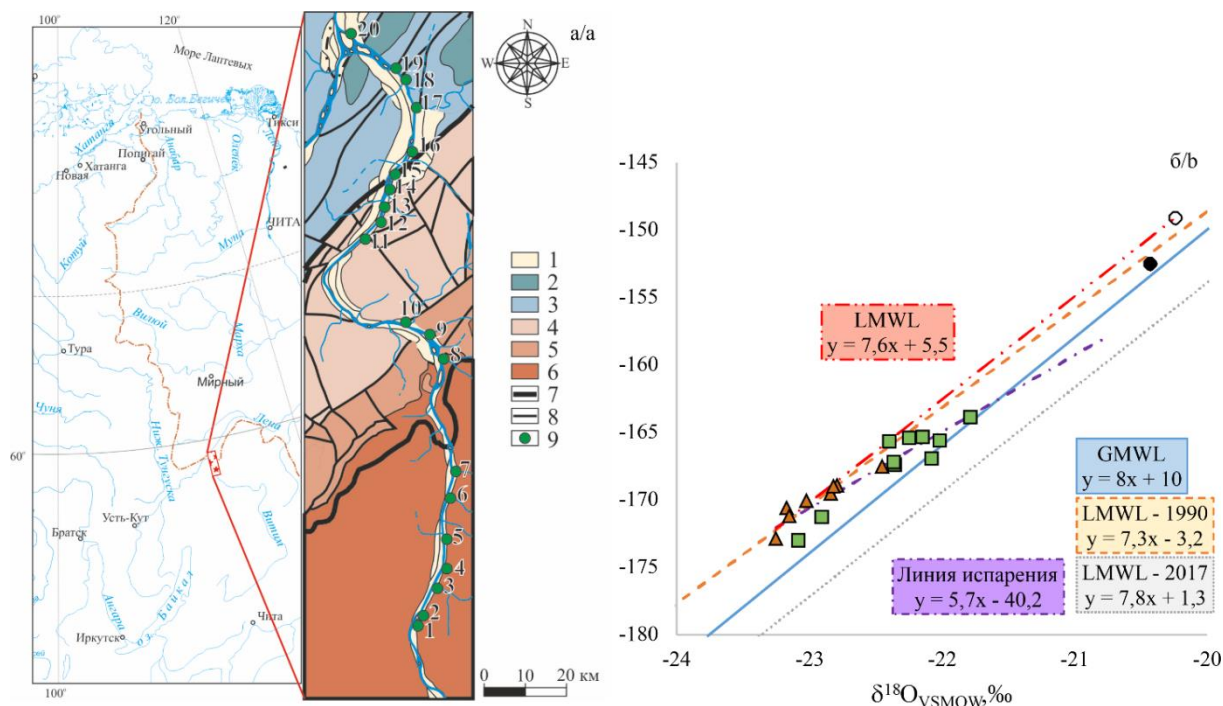


Рис. 1. а) карта-схема отбора проб (описание представлено в таблице). Отложения: 1 – четвертичные; 2 – ордовикские; 3 – кембрийские; 4 – вендские; 5 – рифейские; 6 – чуйско-нечерский гранитоидный комплекс; 7 – надвиги; 8 – разломы; 9 – точки отбора проб воды: 1 – р. Витим, 2 – ручей № 3, 3 – р. Максимиха, 4 – ручей № 2, 5 – ручей № 1, 6 – р. Иваниха, 7 – р. Барциха, 8 – р. Верхняя Язловая, 9 – р. Корюха, 10 – ручей № 4, 11 – р. Теплая, 12 – р. Желтовская, 13 – ручей № 5, 14 – р. Коробова, 15 – руч. Мысовой, 16 – р. Пыдриха, 17 – р. Быстрая, 18 – руч. Силинский, 19 – р. Дурная, 20 – устье р. Витим; б) значения δD и $\delta^{18}O$ для природных вод р. Витим (кружки) и ее притоков (треугольники и квадраты) относительно GMWL (Global Meteoric Water Line) и LMWL (Local Meteoric Water Line)

Fig. 1. а) schematic map of sampling (the description is presented in the table). Deposits: 1 – Quaternary; 2 – Ordovician; 3 – Cambrian; 4 – Vendian; 5 – Riphean; 6 – Chuy-Nechersky granitoid complex; 7 – thrusts; 8 – faults; 9 – water sampling points: 1 – r. Vitim, 2 – creek no. 3, 3 – r. Maksimikha, 4 – creek no. 1, 6 – r. Ivanikha, 7 – r. Barshikha, 8 – r. Upper Yazovaya, 9 – r. Koryukha, 10 – creek no. 4, 11 – r. Teplaya, 12 – r. Zheltovskaya, 13 – creek no. 5, 14 – r. Korobova, 15 – creek Mysovoy, 16 – r. Pydrikha, 17 – r. Bystraya, 18 – creek Silinsky, 19 – r. Durnaya, 20 – outfall of the r. Vitim; б) δD vs $\delta^{18}O$ values for natural waters of the Vitim River (circles) and its inflows (triangles and squares) relative to GMWL and LMWL

Результаты и обсуждение

Локальные линии метеорных вод

В таблице представлены данные по изотопному составу кислорода и водорода изученных природных вод, а на рис. 1, б они приведены в виде точек на зависимости $\delta D=f(\delta^{18}O)$ относительно глобальной (GMWL – сплошная линия на рис. 1, б) [17] и локальных (LMWL) [18] линий метеорных вод. Локальные линии метеорных вод даны для ближайшей точки наблюдений из представленных в международной базе данных Wisser – для города Иркутска, находящегося в 500 км юго-восточней исследуемого района. В базе данных представлены два набора данных – за 1969–1990 и 2011–2017 гг., в соответствии с которыми на рис. 1, б были нанесены соответствующие линии.

Положение локальных линий метеорных вод для Иркутска, приведенных в базе Wisser для разных временных

интервалов, существенно различается. Построения проводились на основе усредненных данных по изотопному составу атмосферных осадков для каждого из месяцев года. Однако для материалов за 1969–1990 гг. отсутствует усредненное значение изотопного состава осадков за декабрь месяц, а при построении графика не учитывается их изотопный состав за январь. Аналогичным образом поступили и авторы настоящей работы, получив соответствующее уравнение $\delta D=7,3 \times \delta^{18}O-3,2$ (рис. 1, б, штриховая линия). Аналогично построения проводились и для данных LMWL за 2011–2017 гг. с той лишь разницей, что во втором случае присутствует полный набор данных и все они учитывались при построении. Вторая линия метеорных вод описывается уравнением $\delta D=7,8 \times \delta^{18}O+1,3$ (пунктирная линия на рис. 1, б). Первая линия на зависимости $\delta D=f(\delta^{18}O)$ располагается выше GMWL, вторая – ниже.

Таблица. Состав стабильных изотопов H, O и DIC для природных вод р. Витим и ее притоков

Table. Stable isotope composition of the H, O and DIC in natural waters of the Vitim river and its inflows

№ на рис. 1, а No. in Fig. 1, а	Описание пробы Sample description	Условный тип притока Supposed inflow type	$\delta D, \text{‰}$	$\delta^{18}O, \text{‰}$	DIC, ммоль/л mmol/l	$\delta^{13}C_{DIC}, \text{‰}$
1	р. Витим/г. Vitim	–	-149,1	-20,2	0,5	-14,2
2	Безымянный ручей № 3, приток р. Витим No name creek no. 3, r. Vitim inflow	горный highland	-168,9	-22,8	0,3	-10,7
3	Устье р. Максимиха, приток р. Витим Mouth of the Maksimikha river, r. Vitim inflow		-170,1	-23,0	0,4	-10,4
4	Безымянный ручей № 2, приток р. Витим No name creek no. 2, r. Vitim inflow		-169,5	-22,8	0,2	-10,9
5	Безымянный ручей № 1, приток р. Витим No name creek no. 1, r. Vitim inflow		-169,0	-22,8	0,3	-10,5
6	р. Иваниха, приток р. Витим r. Ivanikha, r. Vitim inflow		-167,5	-22,5	0,3	-17,1
7	р. Барщиха, приток р. Витим r. Barshchikha, r. Vitim inflow		-170,6	-23,2	0,3	-14,4
8	р. Верх-Язювая, приток р. Витим r. Verkh-Yazovaya, r. Vitim inflow		-172,8	-23,3	0,3	-9,0
9	р. Корюха, приток р. Витим r. Koryukha, r. Vitim inflow		-171,2	-23,2	0,5	-11,6
10	Безымянный ручей № 4, приток р. Витим No name creek no. 4, r. Vitim inflow		равнинный flatland	-173,0	-23,1	1,7
11	р. Теплая, приток р. Витим r. Teplaya, r. Vitim inflow	-165,6		-22,0	1,5	-9,0
12	р. Желтовская, приток р. Витим r. Zheltovskaya, r. Vitim inflow	-165,3		-22,1	1,9	-12,7
13	Безымянный ручей № 5, приток р. Витим No name creek no. 5, r. Vitim inflow	-167,4		-22,4	2,2	-14,1
14	р. Коробова, приток р. Витим r. Korobova, r. Vitim inflow	-165,7		-22,4	1,5	-12,4
15	ручей Мысовой, приток р. Витим Mysovoy creek, r. Vitim inflow	-163,9		-21,8	2,5	-11,6
16	р. Пыдриха, приток р. Витим r. Pydriha, r. Vitim inflow	-165,4		-22,3	1,7	-11,0
17	р. Быстрая, приток р. Витим r. Bystraya, r. Vitim inflow	-167,2		-22,4	1,6	-10,1
18	ручей Силинский, приток р. Витим Silinsky creek, r. Vitim inflow	-171,3		-22,9	3,3	-12,0
19	р. Дурная, приток р. Витим r. Durnaya, r. Vitim inflow	-166,9		-22,1	1,6	-14,8
20	Устье р. Витим/Mouth of the Vitim river	–	-152,5	-20,4	0,4	-11,6

В чем заключается причина столь сильного различия положений локальных метеорных линий, на текущий момент определить сложно. Полученные в настоящей работе изотопные данные хорошо согласуются с трендом LMWL за 1969–1990 гг.: большинство точек находится в диапазоне значений между

глобальной и локальной линиями метеорных вод, что указывает на преобладающее метеорное питание исследованных рек и ручьев. Смещение полученных точек выше GMWL указывает на холодные и засушливые условия формирования влаги [3, 19, 20], питающей метеорные осадки в исследованном районе, от-

носителем усредненных условий, для которых построена глобальная зависимость $\delta D = 8 \times \delta^{18}O + 10$. По-видимому, сравнение полученных данных с Иркутской LMWL не вполне корректно, поскольку исследованные в настоящей работе водоемы находятся существенно северней, где климат, предположительно, более холодный и засушливый. Соответственно, следует ожидать повышенных значений дейтериевого эксцесса $d = \delta D - 8 \times \delta^{18}O$ [21] для влаги, формируемой в таких условиях.

Так, в работе [22] показано, что для снежного покрова Байкальского региона характерна широкая вариация как изотопного состава кислорода и водорода, так и величины d , которая варьирует от $-1,56$ ‰ на $52,3^\circ$ с.ш., $116,5^\circ$ в.д. до $+29$ ‰ в городе Алдан ($58,5^\circ$ с.ш. $125,3^\circ$ в.д.). Логично предположить, что для вод, отобранных по течению р. Витим от ~ 58 до $\sim 59,5^\circ$ с.ш. следует ожидать значений величины d , соизмеримых с таковой для г. Алдан, то есть повышенной в сравнении с GMWL, где $d = 10$ ‰. В нашем случае величина d составляла от $9,7$ до $14,8$ ‰, что вполне согласуется с вышеописанной логикой, но накладывает определенные ограничения на сравнение полученных данных с локальными метеорными линиями для Иркутска (где величина d , согласно [18], составляет от $-3,2$ до $+1,3$ ‰). Иными словами, для корректной интерпретации данных необходимо построение LMWL для исследованного района, что требует дополнительного длительного исследования с отбором атмосферных осадков в течение как минимум одного сезона. Поэтому в настоящей работе на основании полученных данных для проб с минимальным предполагаемым испарением была построена условная локальная линия метеорных вод, выражаемая уравнением $\delta D = 7,6 \times \delta^{18}O + 5,5$ (рис. 1, б, штрихпунктирная линия с двумя точками). Дальнейший анализ данных будет основан на этой линии.

Изотопный состав кислорода и водорода исследованных вод

Изотопный состав изученных природных вод варьирует в интервале от $-173,0$ до $-149,1$ ‰ для водорода и от $-23,3$ до $-20,2$ ‰ для кислорода. Для вод р. Витим относительно ее притоков характерны существенно более тяжелые значения δD (от $-152,5$ до $-149,1$ ‰) и $\delta^{18}O$ (от $-20,4$ до $-20,2$ ‰), что выделяет их в отдельную группу (кружки на рис. 1, б; пробы № 1 и 20 в таблице). Большинство полученных точек располагаются выше GMWL, но хорошо ложатся на условную локальную линию метеорных вод ($\delta D = 7,6 \times \delta^{18}O + 5,5$).

Ряд точек несколько отклоняется от LMWL в сторону обогащения тяжелыми изотопами D и ^{18}O . В наибольшей степени это характерно для вод равнинных притоков р. Витим, отмеченных на рисунках квадратами. Этот эффект обусловлен испарением вод с поверхности указанных водоемов [1] и особенно усугубляется для водоемов малой глубины и малой скорости потока [10, 23]. Изменение изотопного состава вод под влиянием эффекта испарения может быть выражено локальной линией испарения

$\delta D = 5,7 \times \delta^{18}O - 40,2$ (рис. 1, б). Большинство проб, отобранных из притоков р. Витим в горной области (треугольники на рисунках) имеют изотопный состав водорода и кислорода, согласуемый с уравнением LMWL. То есть для них проявление эффектов испарения выражено в существенно меньшей степени, что, по-видимому, связано с большей скоростью их потоков и уменьшением времени парогазового обмена с атмосферой относительно медленных равнинных потоков.

Несмотря на множество притоков, для вод р. Витим изотопный состав кислорода и водорода сохраняется практически неизменным: за весь исследованный маршрут изотопный состав водорода вод изменился с $-149,1$ (рядом с п. Мама) до $-152,5$ ‰ (рядом с п. Витим) при изменении $\delta^{18}O$ от $-20,2$ до $-20,4$ ‰, соответственно. Следовательно, вклад притоков в питание реки на изученном участке следует рассматривать как невысокий. На основании расчетов из простого уравнения смешения [1] вклад притоков составляет не более 18 %. В свою очередь, обеднение вод притоков тяжелыми изотопами, по-видимому, обусловлено их высотным питанием и, как следствие, проявлением высотного градиента [1], выраженного сильнее для горных притоков Витима: для них изотопный состав водорода в среднем легче на $2-3$ ‰ относительно равнинных. Второй причиной легкого изотопного состава притоков может служить присутствие в их питании большой доли подземных вод, имеющих в теплый период года, как правило, более легкий изотопный состав, за счет усреднения изотопного состава вод по осадкам всего года [1, 24] и, соответственно, вклада изотопно-легких осадков холодного сезона.

Таким образом, на исследованном участке вклад притоков в питание реки Витим оказался несущественным. Тем не менее наблюдается небольшой прирост содержания легких изотопов H и ^{16}O в водах р. Витим, что может быть использовано в качестве полуколичественного показателя для оценки питания реки.

Изотопно-концентрационная характеристика DIC

В таблице и на рис. 2 приведена изотопно-концентрационная характеристика DIC для изученных вод. Содержание DIC в водах рассчитывали как сумму диссоциатов угольной кислоты ($CO_{2\text{водн}} + CO_3^{2-} + HCO_3^-$). Для всех изученных вод доминирующим (более 50 %) в указанной тройке служил гидрокарбонат-ион. В зависимости от содержания и изотопного состава DIC исследованные воды можно подразделить на две большие группы: низкоуглеродистые (с содержанием DIC менее 1 ммоль/л; водотоки горной местности, отмеченные треугольниками, и воды р. Витим, отмеченные кружками на рисунках) и высокоуглеродистые (содержание DIC более 1,5 ммоль/л; водотоки равнинной местности, отмеченные квадратами).

Согласно [25], при стандартных условиях ($25^\circ C$, $pH = 5,5$ и нормальной концентрации CO_2 в воздухе 360 ppmv) содержание DIC в метеорных водах, поглощенного исключительно из атмосферной двуокиси углерода, не превышает 10 ммоль/л. В нашем случае

концентрация DIC превышает указанное значение на 1–2 порядка. Следовательно, вклад атмосферного CO₂ в общий состав DIC может рассматриваться как не-

существенный, а основными источниками водорастворенной углекислоты в водах следует рассматривать почвенный диоксид углерода.

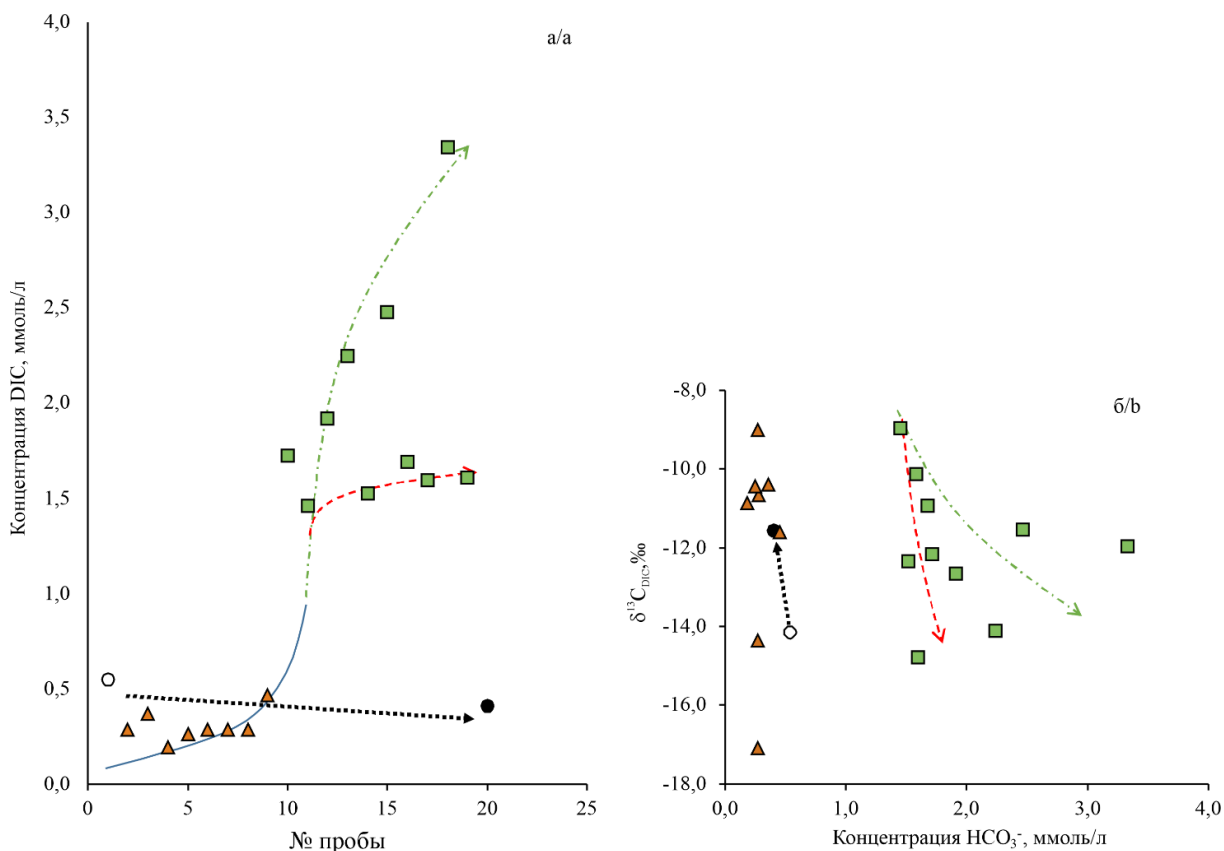


Рис. 2. а) вариация концентрации DIC в исследованных водах; б) изотопно-концентрационная характеристика DIC изученных вод. Пояснения – в тексте

Fig. 2. a) variation of the DIC concentration in the investigated waters; б) $\delta^{13}C$ vs DIC concentration in the studied waters. See text for explanations

Изменение концентрации DIC в изученных водах носит интересный характер. Начиная с точки отбора № 10 (после р. Корюха), концентрация DIC в водах притоков р. Витим существенно возрастает (рис. 2, а). При этом наблюдается переход от горного к пологому равнинному ландшафту площадей водосбора и изменение типа горных пород, с которыми происходит взаимодействие вод – от силикатных к карбонатным. Кроме того, рост содержания DIC в водах существенно различается для разных водотоков: постепенное нарастание в случае рек Теплая, Коробова, Пыдриха, Быстрая, Дурная (штриховая линия на рис. 2, а) и резкое – для ручьев № 4, 5, Мысового, Силинского и реки Желтовская (штрихпунктирная линия на рис. 2, а). Для выявления причин такого различия трендов вариации содержания DIC в водах необходимы дополнительные исследования притоков р. Витим.

На текущий момент можно предположить, что эти закономерности связаны со скоростями, объемом и глубиной водотоков. Для водотоков с малой глубиной и объемом вод, высокой турбулентностью их потока, скорость обменных реакций с окружением должна быть выше (рис. 3, слева). С одной стороны, для таких потоков должны наблюдаться повышенные ско-

рости газообмена с атмосферой за счет больших градиентов концентраций O₂ и CO₂ между этими средами [26] и, следовательно, насыщение вод кислородом и обеднение углекислотой. С другой стороны, насыщение вод кислородом должно способствовать окислению органических веществ (ОВ), присутствующих в водах, до углекислоты, вызывая тем самым обогащение вод изотопно-легкой углекислотой. При этом важно принимать во внимание интенсификацию процессов выветривания окружающих пород (в данном случае карбонатных, изотопно-тяжелых).

Применим ту же логику для более объемных водотоков с большой глубиной и меньшей скоростью потока (то есть низкой его турбулентностью и предпочтительно ламинарным течением – рис. 3, справа). Газообмен с атмосферой должен быть существенно хуже. Воды в меньшей степени насыщаются кислородом, и процессы деградации ОВ протекают менее интенсивно (с меньшей скоростью), при этом потери CO₂ из воды в атмосферу также меньше. Процессы изотопного обмена DIC с породами также должны быть замедлены, поскольку слой водной пленки рядом с твердым веществом (породой) в этом случае будет практически неподвижным.

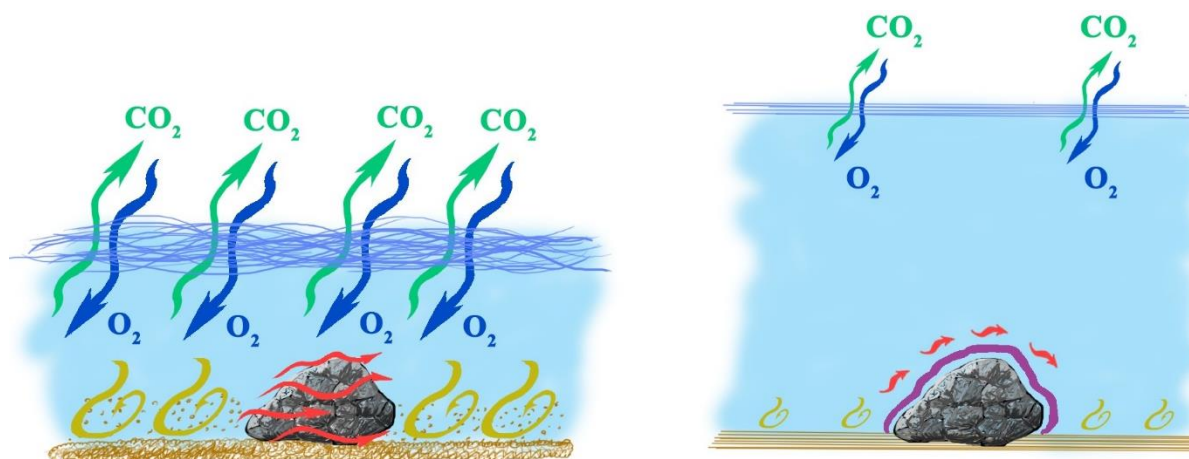


Рис. 3. Схема взаимодействия вод с окружением для неглубоких скоростных (слева) и глубоких медленных (справа) водотоков: синие и зеленые стрелки – газообмен вод с атмосферой; коричневые завихрения – подъем частиц осадка (в т. ч. органического) со дна водоема; красные стрелки – обтекание водой пород, способных к изотопному обмену; фиолетовая граница – малоподвижная пленка воды на поверхности породы

Fig. 3. Scheme of interaction of waters with the environment for shallow high-speed (left) and deep slow (right) watercourses: blue and green arrows – gas exchange of water with the atmosphere; brown swirls – rise of sediment particles (including organic) from the bottom of the reservoir; red arrows – water flow around rocks capable of isotopic exchange; violet border – inactive water film on the rock surface

Изотопный состав DIC дает представление об источниках водорастворенной углекислоты. Почвенную углекислоту, вносящую основной вклад в содержание DIC в исследованных водах, следует разбить на две базовых компоненты: диффузионный CO_2 , поглощаемый почвами из атмосферы, и биогенный углекислый газ, образуемый при окислении органических веществ. Диффузионная углекислота наследует изотопный состав атмосферного CO_2 (около $-8,5\text{‰}$ [27]), в то время как изотопный состав биогенной определяется типом ОВ, в большинстве случаев – растительного происхождения. Например, подавляющее большинство растений Новосибирской области, для которых характерны значения $\delta^{13}\text{C} = -27,8 \pm 2\text{‰}$ [25], имеют фотосинтез типа C_3 .

Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ в изученных водах варьируют от $-17,1$ до $-9,0\text{‰}$. При этом для двух групп вод с различными скоростями набора концентрации DIC (рис. 2, а) наблюдаются индивидуальные закономерности изменения изотопного состава углекислоты (рис. 2, б, штриховая и штрихпунктирная стрелки). В случае рек Теплая, Коробова, Пыдриха, Быстрая, Дурная, где прирост концентрации DIC небольшой, постепенный, углекислота насыщается легким углеродом. В случае ручьев № 4, 5, Мысового Силинского и реки Желтовская, где прирост концентрации DIC существенно выше, набор легкой углекислоты идет существенно медленнее. С одной стороны, это обусловлено многообразием источников DIC с различным изотопным составом, с другой – конкуренцией указанных выше процессов (комментарии к рис. 3), влияющих на интенсивность изотопного обмена DIC с горными породами при их выветривании. Соответственно, во второй группе водотоков изотопный обмен вод с карбонатными породами протекает эффективней, что приводит к затянутому (инерционному) обогащению DIC легким изотопом ^{12}C .

Заметим, что для р. Витим концентрация DIC в конце исследованного маршрута снижается относительно начальной точки отбора. При этом значение $\delta^{13}\text{C}$ становится более тяжелым (увеличивается от $-14,2$ до $-11,6\text{‰}$). Очевидно, это свидетельствует о том, что в питании реки в большей степени принимают участие горные притоки, для которых характерны меньшие концентрации и более тяжелый изотопный состав DIC.

Выводы

1. В работе изучены воды р. Витим и ее притоков на участке раздела горная местность (поселок Мама, Иркутская область) – равнина (поселок Витим, Республика Саха). На основании полученных данных построена условная локальная линия метеорных вод $\delta\text{D} = 7,6 \times \delta^{18}\text{O} + 5,5$, подтверждение положения которой требует отдельного исследования.
2. Все исследованные воды имеют метеорное происхождение. Наблюдается существенная разница в изотопном составе вод р. Витим и ее притоков. Вклад притоков в питание реки на изученном участке оценен как невысокий – не более 18 %. Более легкий изотопный состав вод притоков обусловлен проявлением высотного градиента и участием подземных вод в питании притоков. Небольшой прирост содержания легких изотопов H и ^{16}O в водах р. Витим в конце исследованного маршрута может быть использован в качестве полуколичественного показателя для оценки питания реки.
3. Показано, что полученная изотопно-концентрационная характеристика DIC проявляет себя как высокочувствительный инструмент, проявляющий границу раздела выделенной условно замкнутой экосистемы – горного массива Витимского заповедника. Вариации изотопного состава

углерода проявляют себя индивидуально для различных водотоков. На текущий момент выявлена общая закономерность – обогащение вод углекислотой на равнинных участках притоков реки и обеднение значений $\delta^{13}\text{C}$, контролируемое комплексом взаимосвязанных процессов. Для р. Витим концентрация DIC в конце исследованного маршрута снижается относительно начальной точки отбора. При этом значение $\delta^{13}\text{C}$ становится более тяжелым (увеличивается от $-14,2$ до $-$

$11,6$ ‰). Очевидно, это свидетельствует о том, что в питании реки в большей степени принимают участие горные притоки, для которых характерны меньшие концентрации и более тяжелый изотопный состав DIC.

Исследования проводились при финансовой поддержке проекта Министерства науки и высшего образования РФ № FWZZ-2022-0014 и РФФИ в рамках научного проекта № 18-05-70074 «Ресурсы Арктики».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы. – М.: Научный мир, 2009. – 632 с.
2. Hoefs J. Stable isotope geochemistry. 8th ed. – Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 2018. – 460 p.
3. Seasonal deuterium excess variations of precipitation at Summit, Greenland, and their climatological significance / B.G. Kopec, X. Feng, E.S. Posmentier, L.J. Sonder // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. – 2019. – V. 124. – P. 72–91.
4. Isotope ($\delta\text{D}, \delta^{18}\text{O}, \delta^{13}\text{C}, \delta^{14}\text{C}$) and chemical (B, Cl) constrains on water origin, mixing, water-rock interaction and age of low-temperature geothermal water / A. Stefánsson, S. Arnorsson, A.E. Sveinbjörnsdóttir, J. Heinemaier // Applied Geochemistry. – 2019. – V. 108. – 104380.
5. Hydrochemical and isotopic characterization of groundwater in the Ghis-Nekor plain (northern Morocco) / D. Chafouq, A.El. Mandour, M. Elgettafi, M. Himi, I. Chouikri, A. Casas // Journal of African Earth Sciences. – 2018. – V. 139. – P. 1–13.
6. Quantifying carbon isotope disequilibrium during in-cave evolution of drip water along discrete flow paths / P.J. Mickler, P. Carlson, J.L. Banner, D.O. Breecker, L. Stern, A. Guilfoyle // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2019. – V. 244. – P. 182–196.
7. Mora G., Blaser L. Effect of catchment lithology on dissolved inorganic carbon budgets in suburban streams of Baltimore, Maryland, during rainfall minima // Geosciences Journal. – 2020. – V. 24. – № 1. – P. 85–96.
8. Новые данные по изотопному составу ($\delta^{13}\text{C}$, δD , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$) рассолов Сибирской платформы / Д.А. Новиков, А.Н. Пыряев, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев, А.В. Ильин, Е.О. Чертовских // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов – 2021. – Т. 332. – № 7. – С. 20–33.
9. Newman C.P., Poulson S.R., Hanna B. Regional isotopic investigation of evaporation and water-rock interaction in mine pit lakes in Nevada, USA // Journal of Geochemical Exploration. – 2020. – V. 210. – 106445. – 15 p.
10. Первые изотопно-гидрогеохимические данные по природным водам юго-восточного склона кряжа Чекановского (Арктические районы Сибирской платформы) / Д.А. Новиков, А.А. Максимова, А.Н. Пыряев, П.А. Ян // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 11. – С. 157–167.
11. Геохимические особенности природных вод бассейна реки Витим (западные районы Патомского нагорья) / Д.А. Новиков, А.А. Максимова, Д.В. Напеев, Ю.Г. Копылова, А.А. Хвашевская // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 8. – С. 7–17.
12. Epstein S., Mayeda T. Variation of O 18 content of waters from natural sources // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1953. – V. 4 (5). – P. 213–224.
13. Nelson S.T. A simple, practical methodology for routine VSMOW/SLAP normalization of water samples analyzed by continuous flow methods // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2000. – V. 14. – P. 1044–1046.
14. Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO₂ / M. Górka, P.E. Sauer, D. Lewicka-Szczebak, M.-O. Jedrysek // Environmental Pollution. – 2011. – V. 159. – P. 294–301.
15. Correction algorithm for online continuous flow $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ carbonate and cellulose stable isotope analyses / M.N. Evans, K.J. Selmer, B.T. Breeden III, A.S. Lopatka, R.E. Plummer // Geochem. Geophys. Geosyst. – 2016. – 17. – C. 3580–3588.
16. Reference Products for Environment and Trade. URL: <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/Stable-Isotopes.aspx> (дата обращения: 15.02.2022).
17. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // Science. – 1961. – V. 133. – P. 1702–1703.
18. Nucleus. URL: <https://nucleus.iaea.org/wiser/index.aspx> (дата обращения: 15.02.2022).
19. Deuterium excess in marine water vapor: dependency on relative humidity and surface wind speed during evaporation / M. Benetti, G. Reverdin, C. Pierre, L. Merlivat, C. Risi, H.C. Steen-Larsen, F. Vimeux // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. – 2014. – V. 119. – P. 584–593.
20. Influence of rainfall quantity on the isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ and 2H) of water in mountainous areas. Application for groundwater research in the Yunquera-Nieves karst aquifers (S Spain) / B. Andreo, C. Linan, F. Carrasco, C. Jimenez de Cisneros, F. Caballero, J. Mudry // Applied Geochemistry. – 2004. – V. 19. – P. 561–574.
21. Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation // Tellus. – 1964. – V. 16. – № 4. – P. 436–468.
22. Изотопный состав снежного покрова Байкальского региона / Ю.Н. Чиждова, Дж.Ю. Васильчук, К. Йошикава, Н.А. Буданцева, Д.Л. Голованов, О.И. Сорокина, Ю.В. Станиловская, Ю.К. Васильчук // Лед и снег. – 2015. – Т. 55. – № 3. – С. 55–66.
23. Wenninger J., Beza D.T., Uhlenbrook S. Experimental investigations of water fluxes within the soil–vegetation–atmosphere system: stable isotope mass-balance approach to partition evaporation and transpiration // Physics and Chemistry of the Earth. – 2010. – V. 35. – P. 565–570.
24. Изотопно-гидрогеохимическая характеристика радоновых вод Белокурихинского месторождения / А.А. Хвашевская, Ю.Г. Копылова, Д.А. Новиков, А.Н. Пыряев, А.А. Максимова, А.С. Деркачев, А.А. Редин // Науки о Земле и недропользование. – 2021. – Т. 44 (2). – С. 174–183.
25. Das A., Krishnaswami S., Bhattacharya S.K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: sources of DIC and their magnitudes // Earth and Planetary Science Letters. – 2005. – V. 236. – Iss. 1–2. – P. 419–429.
26. Importance of the vegetation-groundwater-stream continuum to understand transformation of biogenic carbon in aquatic systems – a case study based on a pine-maize comparison in a lowland sandy watershed (Landes de Gascogne, SW France) / L. Deirmendjian, P. Anschutz, C. Morel, A. Mollier, L. Augusto, D. Loustau, L.C. Cotovicz, D. Buquet Jr., K. Lajaunie, G. Chaillou, B. Voltz, C. Charbonnier, D. Poirier, G. Abril // Science of the Total Environment. – 2019. – V. 661. – P. 613–629.
27. Изотопно-геохимические особенности проявления слаборадоновых вод «Иньские источники» (юг Западной Сибири) / Д.А. Новиков, Ю.Г. Копылова, Л.Г. Вакуленко, А.Ф. Сухорукова, А.Н. Пыряев, А.А. Максимова, Ф.Ф. Дульцев, А.В. Черных // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 3 – С. 135–145.

Поступила 21.12.2021 г.

Информация об авторах

Пыряев А.Н., кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории изотопно-аналитической геохимии Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; старший преподаватель кафедры химической и биологической физики Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

Новиков Д.А., кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; доцент кафедры геологии месторождений нефти и газа и кафедры общей и региональной геологии Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

Максимова А.А., младший научный сотрудник лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; ассистент кафедры минералогии и геохимии Новосибирского национального исследовательского университета.

UDC 544.02(282.256.615)

STABLE ISOTOPES AS A TOOL TO CHECK THE BOUNDARIES OF CLOSED ECOSYSTEMS, BY THE EXAMPLE OF THE VITIM RIVER BASIN

Aleksandr N. Pyrayev^{1,2},
pyrayev@igm.nsc.ru

Dmitry A. Novikov^{3,1},
NovikovDA@ipgg.sbras.ru

Anastasia A. Maksimova^{1,3},
rock.nastaya64@gmail.com

¹ Institute of Geology and Mineralogy SB RAS,
3, Koptuyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

² Novosibirsk State University,
1, Pirogov street, Novosibirsk, 630090, Russia.

³ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS,
3/6, Koptuyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

The relevance of investigation consists in revealing the influence of the environment macroscale factors on the variation of chemical and isotopic composition of large water reservoirs.

The aim of the research is to study the influence of relatively closed ecosystem changing on chemical and isotope composition (δD , $\delta^{18}O$ u $\delta^{13}C_{DIC}$) of river waters on the example of Vitim river.

Methods. Analysis of the chemical composition of waters was carried out using titration at the Basic Research Laboratory of Hydrogeochemistry at the School of Earth Sciences and Engineering of the Tomsk Polytechnic University. The δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C_{DIC}$ values of waters and dissolved inorganic carbon were determined in the Research Equipment Sharing Center at the Institute of Geology and Mineralogy SB RAS using the Isotope Ratio Mass Spectrometer Finnigan™ MAT 253, equipped with the H/Device and GasBench II.

Results. The paper introduces the data of the complex analysis of the hydrogen, oxygen and carbon isotope composition (δD , $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C_{DIC}$) in waters and DIC of the largest East Siberia river Vitim and some of its inflows. The δD and $\delta^{18}O$ values indicating the meteoric origin of waters vary from $-173,0$ to $-149,1$ ‰ for hydrogen and from $-23,3$ to $-20,2$ ‰ for oxygen. Local Meteoric Water Line of the region under investigation was plotted. DIC concentration in waters depends on the type of landscape and its changing. The $\delta^{13}C_{DIC}$ values vary from $-17,1$ to $-9,0$ ‰ and show that main sources of DIC were soil diffusion and biogenic CO₂. It was shown that isotope characteristic in association with the concentration characteristic of DIC in waters is an instrument very sensitive to landscape change (conventional board of the closed ecosystems).

Key words:

Vitim river, surface waters, stable oxygen, hydrogen and carbon isotopes, associated isotope and concentration characteristic of waters.

The research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project FSWW-0022-0014) and RFBR within the scientific project no. 18-05-70074 «Resources of the Arctic».

REFERENCES

1. Ferronsky V.I., Polyakov V.A. *Izotopiya gidrosfery* [Isotopy of the hydrosphere]. Moscow, Nauchny mir Publ., 2009. 632 p.
2. Hoefs J. *Stable isotope geochemistry*. 8th ed. Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 2018. 460 p.
3. Kopec B.G., Feng X., Posmentier E.S., Sonder L.J. Seasonal deuterium excess variations of precipitation at summit, Greenland, and their climatological significance. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2019, vol. 124, pp. 72–91.
4. Stefánsson A., Arnórsson S., Sveinbjörnsdóttir A.E., Heinemaier J. Isotope ($\delta D, \delta^{18}O, \delta^3H, \delta^{13}C, \delta^{14}C$) and chemical (B, Cl) constrains on water origin, mixing, water-rock interaction and age of low-temperature geothermal water. *Applied Geochemistry*, 2019, vol. 108, 104380.
5. Chafouq D., El Mandour A., Elgettafi M., Himi M., Chouikri I., Casas A. Hydrochemical and isotopic characterization of ground-water in the Ghis-Nekor plain (northern Morocco). *Journal of African Earth Sciences*, 2018, vol. 139, pp. 1–13.
6. Mickler P.J., Carlson P., Banner J.L., Breecker D.O., Stern L., Guilfoyle A. Quantifying carbon isotope disequilibrium during in-cave evolution of drip water along discrete flow paths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, vol. 244, pp. 182–196.
7. Mora G., Blaser L. Effect of catchment lithology on dissolved inorganic carbon budgets in suburban streams of Baltimore, Maryland, during rainfall minima. *Geosciences Journal*, 2020, vol. 24, no. 1, pp. 85–96.
8. Novikov D.A., Pyrayev A.N., Chernykh A.V., Dultsev F.F., Ilyin A.V., Chertovskikh E.O. New data on the isotopic composition ($\delta^{13}C$, δD , $\delta^{18}O$, $^{87}Rb/^{86}Sr$ and $^{87}Sr/^{86}Sr$) of the Siberian platform brines. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 7, pp. 20–33. In Rus.
9. Newman C.P., Poulson S.R., Hanna B. Regional isotopic investigation of evaporation and water-rock interaction in mine pit lakes in Nevada, USA. *Journal of Geochemical Exploration*, 2020, vol. 210, 106445, 15 p.
10. Novikov D.A., Maksimova A.A., Pyrayev A.N., Yan P.A. First isotope-hydrogeochemical data on the natural waters of the south-east slope of the Chekanovsky ridge (Arctic areas of the Siberian platform). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 11, pp. 157–167. In Rus.
11. Novikov D.A., Maksimova A.A., Napreev D.V., Kopylova Yu.G., Khvacshvskaya A.A. Geochemical features of nature waters in the basin of the Vitim river (western regions Patom upland). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 8, pp. 7–17. In Rus.

12. Epstein S., Mayeda T. Variation of O 18 content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1953, vol. 4 (5), pp. 213–224.
13. Nelson S.T. A simple, practical methodology for routine VSMOW/SLAP normalization of water samples analysed by continuous flow methods. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2000, 4, pp. 1044–1046.
14. Górka M., Sauer P.E., Lewicka-Szczebak D., Jedrysek M.-O. Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO₂. *Environmental Pollution*, 2011, vol. 159, pp. 294–301.
15. Evans M.N., Selmer K.J., Breeden III B.T., Lopatka A.S., Plummer R.E. Correction algorithm for online continuous flow δ¹³C and δ¹⁸O carbonate and cellulose stable isotope analyses. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2016, vol. 17, pp. 3580–3588.
16. *Reference Products for Environment and Trade*. Available at: <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/Stable-Isotopes.aspx> (accessed: 15 February 2022).
17. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 1961, vol. 133, pp. 1702–1703.
18. *Nucleus*. Available at: <https://nucleus.iaea.org/wiser/index.aspx> (accessed: 15 February 2022).
19. Benetti M., Reverdin G., Pierre C., Merlivat L., Risi C., Steen-Larsen H.C., Vimeux F. Deuterium excess in marine water vapor: Dependency on relative humidity and surface wind speed during evaporation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, vol. 119, pp. 584–593.
20. Andreo B., Linan C., Carrasco F., Jimenez de Cisneros C., Caballero F., Mudry J. Influence of rainfall quantity on the isotopic composition (¹⁸O and ²H) of water in mountainous areas. Application for groundwater research in the Yunquera-Nieves karst aquifers (S Spain). *Applied Geochemistry*, 2004, vol. 19, pp. 561–574.
21. Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 1964, vol. 16, no. 4, pp. 436–468.
22. Chizhova J.N., Vasilchuk J.Y., Yoshikawa K., Budantseva N.A., Golovanov D.L., Sorokina O.I., Stanilovskaya J.V., Vasil'chuk Y.K. Isotope composition of snow cover in the Lake Baikal area. *Ice and Snow*, 2015, vol. 55 (3), pp. 55–66. In Rus.
23. Wenninger J., Beza D.T., Uhlenbrook S. Experimental investigations of water fluxes within the soil–vegetation–atmosphere system: Stable isotope mass-balance approach to partition evaporation and transpiration. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2010, vol. 35, pp. 565–570.
24. Khvashchevskaya A.A., Kopylova Yu. G., Novikov D.A., Pyrayev A.N., Maksimova A.A., Derkachev A.S., Redin A.A. Isotope-hydrogeochemical features of the Belokurikha field radon waters. *Earth sciences and subsoil use*, 2021, vol. 44 (2), pp. 174–183. In Rus.
25. Das A., Krishnaswami S., Bhattacharya S.K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: sources of DIC and their magnitudes. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, vol. 236, pp. 419–429.
26. Deirmendjian L., Anschutz P., Morel C., Mollier A., Augusto L., Loustau D., Cotovicz L.C., Jr, Buquet D., Lajaunie K, Chaillou G, Voltz B., Charbonnier C., Poirier D., Abril G. Importance of the vegetation-groundwater-stream continuum to understand transformation of biogenic carbon in aquatic systems – a case study based on a pine-maize comparison in a lowland sandy watershed (Landes de Gascogne, SW France). *Science of the Total Environment*, 2019, vol. 661, pp. 613–629.
27. Novikov D.A., Kopylova Yu.G., Vakulenko L.G., Sukhorukova A.F., Pyrayev A.N., Maksimova A.A., Dultsev F.F., Chernykh A.V., Derkachev A.S. Isotope geochemical features of occurrence of low-radon waters «Inskie springs» (South-Western Siberia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 3, pp. 135–145. In Rus.

Received: 21 December 2021.

Information about the authors

Aleksandr N. Pyrayev, Cand. Sc., researcher, Institute of Geology and Mineralogy of SB of RAS; senior lecturer, Novosibirsk State University.

Dmitry A. Novikov, Cand. Sc., head of the laboratory, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences; associate professor, Novosibirsk State University.

Anastasia A. Maksimova, assistant, Novosibirsk State University; junior researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences.