

УДК 544.02(282.256.615)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА, КИСЛОРОДА И УГЛЕРОДА ПРИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ЯМАЛО-НЕНЕЦКОГО АВТОНОМНОГО ОКРУГА

Лепокурова Олеся Евгеньевна^{1,2},
LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Иванова Ирина Сергеевна¹,
ivanovais_1986@mail.ru

Пыряев Александр Николаевич^{3,4},
pyrayev@igm.nsc.ru

¹ Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

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

⁴ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1.

Актуальность. Стабильные изотопы широко используются в геохимии при решении различных генетических задач, что связано с допущением о постоянстве первозданного изотопного состава любого элемента, впоследствии измененного под воздействием различных процессов. В практике исследований поверхностных вод изотопные методы применяются при решении не только прямых генетических, но и различных сопутствующих приложений. В арктических регионах, подверженных влиянию многолетней мерзлоты, изотопы воды все чаще используются для оценки вклада талых вод в баланс общего речного стока, особенно в условиях ускорения темпов таяния, что ведет к изменению гидрологического режима и общей структуры ландшафта. Анализ изотопного состава водорастворенного углерода представляет отдельный исследовательский интерес, поскольку дает представление об участии высвобождаемого при таянии мерзлотных торфов органического вещества в изотопном обмене с водами. Совместное использование химических и изотопных характеристик водных объектов позволит детально изучить генезис, особенности формирования и взаимодействия данных вод с окружающей средой.

Цель: уточнение генезиса и условий формирования поверхностных водных объектов арктических районов Западной Сибири, подверженных влиянию многолетней мерзлоты, с использованием состава стабильных изотопов Н, О, С.

Объекты: поверхностные водные объекты тундровой и лесотундровой природных зон Ямало-Ненецкого автономного округа. Полевые исследования проходили в августе 2020 г. Пробы воды на изотопный состав были отобраны в трех крупных реках – Обь, Таз, Пур, и в правом притоке реки Пур – Нгарка-Хадытаяха, в 7 крупных озерах (площадь от 2,5 тыс. до 300 тыс. м²) и в 1 малом термокарстовом озере (12 м²), в 3 просядах (начальная стадия образования термокарстовых озер) и 2 почвенных разрезах. Всего 17 проб воды. Кроме того, были отобраны 5 образцов торфа на одном почвенном разрезе в пяти интервалах по глубине до 55 см.

Методы. Химический состав вод был проанализирован в аккредитованной Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета методами титрования, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, фотометрии, ионной хроматографии и высокотемпературного каталитического окисления. Исследования изотопного состава кислорода, водорода вод, а также углерода водорастворенной углекислоты проводились в Центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований СО РАН с помощью прибора Isotope Ratio Mass Spectrometer FinniganTM MAT 253, снабженного приставками пробоподготовки H/Device и GasBench II.

Результаты. Приведены данные по изотопному составу кислорода и водорода вод, а также водорастворенного углерода для поверхностных вод тундровой и лесотундровой природных зон ЯНАО. Показано, что для каждого объекта (почва, просяда, озеро и реки) характерны индивидуальные интервалы значений δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$ (водорастворенный углерод), что указывает на разную специфику их формирования и позволяет их дифференцировать. Сопоставление с уже имеющимися данными по δD , $\delta^{18}O$ атмосферных осадков, поверхностных вод и снега региона выявило, что речные и почвенные воды, в сравнении с другими водными объектами, формировались в более холодных условиях. Значения $\delta^{13}C_{DIC}$ указали на наличие двух источников углерода в поверхностных водах региона: биогенный (легкий) и почвенный диффузионный, наследующий изотопный состав атмосферы (тяжелый). Первый преобладает в почвенных водах, просядах, мелких озерах и, по-видимому, в застойных водах рек. В крупных озерах и в активном течении реки больше проявляется почвенный диффузионный CO_2 . Влияние в регионе таяния многолетней мерзлоты проявляется в облегчении значений δD и $\delta^{18}O$ (более легкие талые воды), а также в облегчении $\delta^{13}C_{DIC}$ (при высвобождении из почвы и торфов дополнительного биогенного углерода). Составлена схема возможной интерпретации состава стабильных изотопов природных вод и водорастворенного углерода в регионе. Результаты исследований могут быть использованы для установления генезиса природных вод региона, уточнения условий их формирования, выявления процессов деградации многолетнемерзлых толщ, оценки темпов деградации, реконструкции палеоклимата и т. д.

Ключевые слова:

Поверхностные воды, торф, стабильные изотопы углерода, водорода, кислорода, арктические районы, Ямало-Ненецкий автономный округ, генезис, мерзлота.

Введение

Стабильные изотопы широко используются в геохимии при решении различных задач. При изотопных исследованиях прибегают к допущению о постоянстве первозданного изотопного состава любого элемента, существенно измененного впоследствии в природных объектах под воздействием разнообразных природных и техногенных процессов [1, 2]. При изучении природных вод используют стабильные изотопы как самого растворителя, т. е. водорода и кислорода, так и растворенных веществ, чаще всего углерода из-за широкого его распространения, простоты и доступности определения, а также показателности с точки зрения взаимодействия вод с окружающей средой [3]. В практике исследований поверхностных вод изотопные методы применяются не только при решении прямых генетических задач, но и для оценки источников питания [4] и возможности смешения с подземными [5], морскими [6] и болотными [7] водами, для оценки изменения баланса [8], наличия испарения [9, 10], антропогенного загрязнения [11] и т. д.

В арктических регионах, подверженных влиянию многолетней мерзлоты, изотопы воды и водорастворенного углерода все чаще используются для оценки вклада талых вод в баланс общего речного стока [12–14], особенно в условиях ускорения темпов деградации мерзлоты [15–18]. На территории Ямало-Ненецкого автономного округа уже проводились работы по изучению стабильных изотопов кислорода и водорода поверхностных (речных, озерных) и приповерхностных грунтовых вод для понимания доминирующих процессов образования стока в условиях, подверженных влиянию многолетней мерзлоты [19]. Результаты показали, что сток весной образуется за счет смешения талых вод с большими объемами вод озер и почв, а также наличия тесной гидравлической связи между водными объектами и ландшафтом. Также имеются работы по изучению изотопно-кислородного и дейтериевого составов снежного покрова данной территории [20], которые указали на широтную зональность, связанную с температурным режимом времени выпадения осадков.

В рамках проекта РНФ «Растворенное органическое вещество в контексте формирования гидрогеохимического облика северных территорий Западной Сибири» авторами проведены первые работы по изучению химического состава поверхностных вод региона [21], включая растворенное органическое вещество (РОВ) [22] и некоторые микрокомпоненты [23], а также форм миграции элементов, с акцентом на гумусовые кислоты [24]. Целью данных исследований было уточнить генезис и условия формирования поверхностных водных объектов арктических районов Западной Сибири, подверженных влиянию многолетней мерзлоты, с использованием стабильных изотопов Н, О, С. Для этого предполагается изучить изотопный состав воды в сравнении с уже имеющимися данными по поверхностным водам [19] и снегам региона [20], дополнить данными стабильных изотопов водорастворенного углерода, а также углерода торфа.

Последние могут, в том числе, указать на возможность высвобождения органического вещества из почв и торфов при таянии многолетней мерзлоты.

Объекты исследования

Территория исследования приурочена к Арктической зоне Западной Сибири, административно располагается в пределах Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО). На формирование климата влияют широко распространенная многолетняя мерзлота (с глубиной залегания 50–85 см), близость холодного Карского моря, обилие болот, озер и рек. Природные зоны – тундровая и лесотундровая. В геологическом разрезе преобладают осадочные породы: песчаники и сланцы, перекрытые четвертичными озерными и речными отложениями песка, ила и глины толщиной от нескольких метров до 200–250 м. Почвенный покров из-за низких температур воздуха, плоского рельефа и заболоченных условий в основном представлен торфяными, преимущественно олиготрофными, реже эутрофными, почвами толщиной от 1 до 3 м, имеющими мощные органогенные горизонты. Протяженная зима, короткое прохладное лето, сильные ветра, незначительная мощность снежного покрова – все это способствует промерзанию почвы на большую глубину [19, 24–26].

Наиболее крупными реками являются: Обь, Надым, Таз и Пур. Питание рек в основном происходит за счет осадков, преимущественно снеговых, в меньшей степени дождевых, а также за счет болотно-грунтовых вод. Густота речной сети составляет $0,38 \text{ км/км}^2$, а среднегодовое речное стока составляет $581,3 \text{ км}^3/\text{год}$ [27]. Водно-болотный и озерный покров может варьировать от 20 до 80 процентов исследуемой территории в течение года, в зависимости от сезонных гидрологических условий [25]. Таяние многолетней мерзлоты изменяет гидрологический режим и общую структуру ландшафта, либо увеличивая количество озер в районах сплошной вечной мерзлоты за счет развития термокарста, либо уменьшая количество озер и площадь поверхности за счет ускоренного осушения термокарстовых озер на территории распространения прерывистой мерзлоты [19, 28]. Замедленный круговорот веществ в условиях низких температур и заболоченность водосборов способствуют накоплению в поверхностных водах широкого спектра органических веществ.

Полевые и аналитические исследования

Полевые исследования проходили в августе 2020 г. на территории четырех крупных водосборных бассейнов рек Оби, Таз, Пур, Надым. Пробы воды на изотопный состав были отобраны в трех крупных реках – Обь, Таз, Пур, и в правом притоке реки Пур – Нгарка-Хадытаяха, в 7 крупных озерах (площадью от 2,5 тыс. до 300 тыс. м^2) и в 1 малом термокарстовом озере (12 м^2), в 3 просадках (начальная стадия образования термокарстовых озер), дополнительно были отобраны воды из двух почвенных разрезов. Всего было отобрано 17 проб воды. Кроме того, были отобраны 5 образцов торфа из основных горизонтов почв.

венного разреза (№ 989р) около п. Газ-Сале (рис. 1). Отбор проб производили в точках, максимально удаленных от известных эксплуатируемых месторожде-

ний, чтобы минимизировать влияние вероятных производственных выбросов на исследуемые геохимические характеристики.

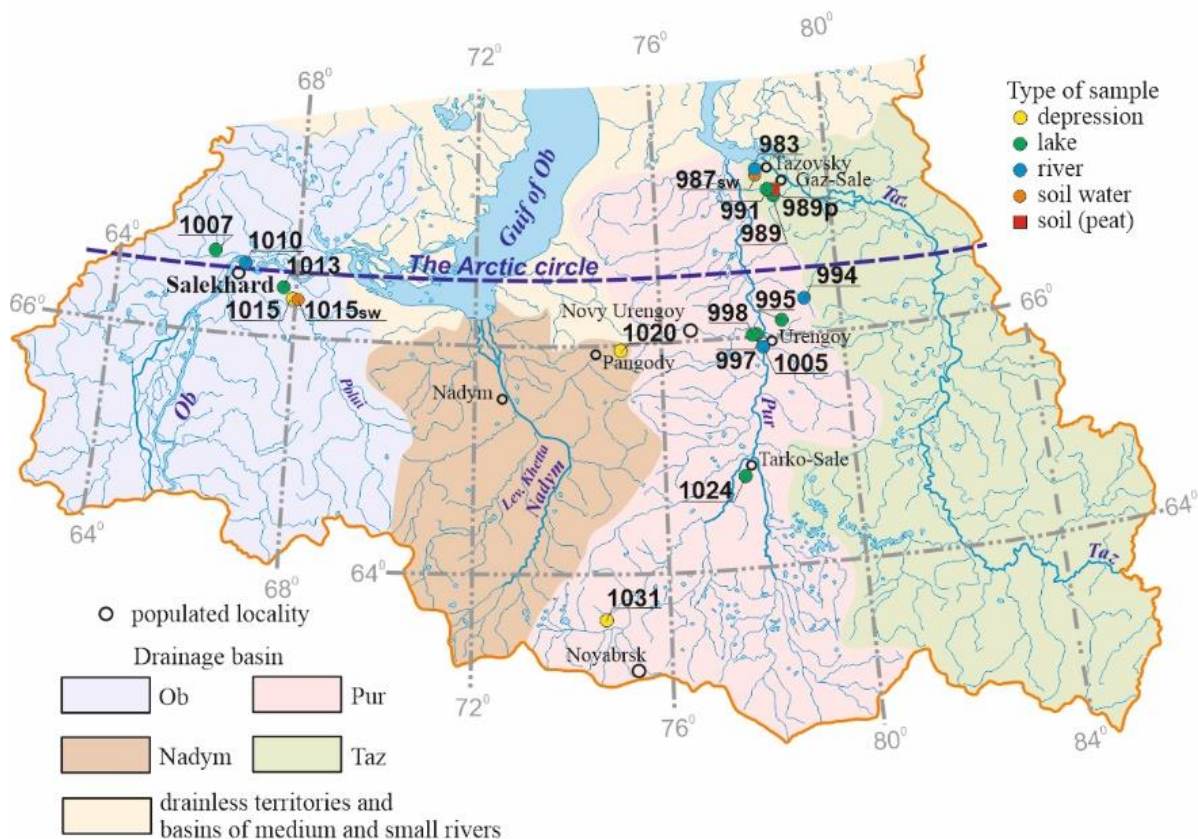


Рис. 1. Схема точек отбора проб в ЯНАО

Fig. 1. Scheme of sampling points in Yamalo-Nenets Autonomous Region (YaNAO)

Отбор речных проб осуществлялся в 4–5 м от берега, с глубины 0,5 м, в пределах активного течения выше мостов на 500 м; из озер пробы отбирались с глубины 0,5 м, в случае малого термокарстового озера и просадки – из середины, в случае крупного озера – в 4–5 м от берега. Пробы почвенных вод отобраны из разрезов, выполненных вблизи озера (№ 987) и просадки (№ 1015) в стеклянные емкости объемом 50 и 100 мл.

В каждой точке опробования были выполнены измерения быстроменяющихся показателей: температуры, pH, окислительно-восстановительного потенциала, электропроводности (HI98194, HANNA Instruments). Химический анализ вод проводился стандартными методами (титриметрии, потенциометрии, ионной хроматографии, фотоколориметрии, масс-спектрометрии, высокотемпературного каталитического окисления) в аккредитованной Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета. Изотопный состав кислорода, водорода вод, а также углерода водорастворенной углекислоты (DIC – dissolved inorganic carbon) и торфов был проанализирован в Институте геологии и минералогии СО РАН с использованием масс-спектрометра изотопных отношений FinniganTM MAT 253, снабженного приставка-

ми пробоподготовки N/Device и GasBench II. Для определения изотопного состава углерода в торфах использовали систему пробоподготовки FlashEA 1112. Все измерения изотопного состава H, O, C, DIC в водах и торфах проводились согласно методикам, описанным в работах [29–33], относительно материалов сравнения МАГАТЭ [34]: NBS-18 и NBS-19 – при определениях $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$; VSMOW2, SLAP2 и GISP – при определениях δD и $\delta^{18}\text{O}$; NBS-22, IAEA-CH7 и USGS24 – при определениях $\delta^{13}\text{C}$ в торфах. Погрешность измерений не превышала 0,2 ‰ при анализе изотопного состава углерода, 0,3 ‰ – кислорода и 2 ‰ – водорода. Все полученные результаты представлены относительно международных стандартов: VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite – Венский стандарт Белемнита формации Пии Дии) – при определениях $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ и VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water – Венский стандарт средней океанической воды) – при определениях δD и $\delta^{18}\text{O}$.

Результаты исследования

Сведения по химическому составу поверхностных вод с более детальным апробированием приведены в работах [21–24]. Кратко можем охарактеризовать их следующим образом. Практически повсеместно преобладают ультрапресные (минерализация от 2 до 140 при

среднем 17 мг/л) воды с высокими концентрациями РОВ ($C_{\text{орг}}$ до 95,2 мг/л) и широким диапазоном значений pH от 3,9 до 7,9, но преимущественно характерна слабокислая и нейтральная среда (pH от 5 до 6). В направлении просадка→озера→реки увеличивается минерализация и pH вод, но уменьшается концентрации РОВ, состав вод меняется от сложного органо-сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатного аммонийно-кальциево-натриевого (болота, просадки) до гидрокарбонатного кальциевого (реки). Высокие концентрации органических веществ в водах просадок указывают на существенное влияние в формировании их состава оттаивания органогенных горизонтов почв [22]. По результатам моделирования отмечается [24] большой процент образования органоминеральных соединений из-за повышенных содержаний гумусо-

вых кислот при общей низкой минерализации поверхностных вод.

В соответствии с предыдущими исследованиями [24] результаты изотопного состава вод сгруппированы по типу водного объекта (таблица). Была также рассчитана величина дейтериевого эксцесса (d_{exc}) [35]:

$$\delta^2\text{H} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O}.$$

Это параметр связан с процессами кинетического изотопного фракционирования и зависит от условий формирования влаги [36, 37]. Когда значение d_{exc} равно 10, точка изотопного состава H и O образца находится на глобальной линии метеорных вод (GMWL – Global Meteoric Water Line), если $d_{\text{exc}} < 10$, то это сигнал об отклонении от равновесных условий фракционирования, т. е. влага, образующая исследованную воду, была сформирована в неравновесных условиях.

Таблица. Изотопный состав поверхностных вод и DIC

Table. Isotopic composition of surface waters and DIC

Номер пробы Sample number	Координаты, место отбора Coordinates, sampling location	Тип воды, pH, TDS мг/л Type of water, pH, TDS mg/L	$\delta^2\text{H}$, (VSMOW)	$\delta^{18}\text{O}$ (VSMOW)	d_{exc}	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (VPDB)
			‰			
Почвенные воды/Soil water						
987	N 67°25'11,7" E 78°38'11,7"	нет данных no data	–106,2 (±1,5)	–15,0 (±0,2)	14,1	–17,9 (±0,1)
1015/1	N 66°19'49,4" E 68°01'11,4"		–110,2 (±2,1)	–15,3 (±0,2)	12,6	–23,5 (±0,1)
Воды просадок/Depressions water						
1015	N 66°19'49,4" E 68°01'11,4"	SO ₄ -NH ₄ -Ca, pH 3,89 М 16	–101,3 (±2,1)	–14,0 (±0,3)	10,9	–23,0 (±2,1)
1020	N 65°52'29,9" E 75°12'51,3"	SO ₄ -NH ₄ pH 5,06 М 7	–89,6 (±1,6)	–11,6 (±0,3)	2,9	–22,5 (±0,1)
1031	N 63°37'55,5" E 74°38'30,4"	SO ₄ -NH ₄ pH 4,06 М 9	–92,5 (±1,3)	–12,2 (±0,3)	5,0	–19,5 (±2,6)
Озерные воды/lake water						
989	N 67°19'47,3" E 78°58'48,6"	HCO ₃ -Ca-Na-Mg pH 6,05 М 21	–89,1 (±0,7)	–10,5 (±0,2)	–5,0	–6,8 (±0,1)
991	N 67°20'16,1" E 78°58'10,4"	HCO ₃ -Ca-NH ₄ pH 5,65 М 19	–100,6 (±1,3)	–12,0 (±0,3)	–4,4	–18,6 (±0,3)
995	N 66°05'04,3" E 78°41'38,0"	HCO ₃ -Ca-NH ₄ pH 6,14 М 6	–84,1 (±2,1)	–9,0 (±0,1)	–12,0	–10,7 (±0,3)
997	N 66°00'19,3" E 78°04'42,2"	HCO ₃ -Na pH 5,27 М 12	–85,3 (±1,3)	–9,1 (±0,2)	–12,1	–6,4 (±0,2)
998	N 65°59'59,1" E 78°04'23,0"	HCO ₃ -Na pH 5,96 М 17	–79,5 (±0,1)	–8,5 (±0,3)	–11,6	–17,0 (±0,4)
1007	N 66°41'48,9" E 66°07'35,5"	HCO ₃ -Ca-Mg pH 6,10 М 28	–90,9 (±0,2)	–11,6 (±0,1)	1,6	–7,7 (±0,3)
1013	N 66°26'19,5" E 67°42'06,0"	HCO ₃ -Ca-Mg pH 5,96 М 11	–85,6 (±0,6)	–10,4 (±0,3)	–2,6	–6,0 (±0,1)
1024	N 64°48'49,4" E 77°36'00,0"	SO ₄ -NH ₄ pH 4,10 М 2	–84,1 (±1,4)	–10,1 (±0,1)	–3,0	–19,0 (±0,3)
Речные воды/River water						
983	N 67°30'30,8" E 78°39'51,7" р. Таз/Taz	HCO ₃ -Ca-Mg pH 7,7 М 94	–114,5 (±1,9)	–15,3 (±0,2)	7,5	–16,1 (±0,1)
994	N 66°17'13,3" E 79°15'04,7" р. Нгарка-Хадыгаяха Ngarka-Khadytayakha	HCO ₃ -Na-Ca pH 6,96 М 89	–114,9 (±0,3)	–15,4 (±0,1)	8,0	–17,2 (±0,1)
1005	N 65°54'53,0" E 78°14'01,3" р. Пур/Pur	HCO ₃ -Mg-NH ₄ pH 5,52 М 19	–100,0 (±1,0)	–12,3 (±0,3)	–1,3	–5,3 (±0,4)
1010	N 66°36'52,9" E 66°42'16,5" р. Обь/Ob	HCO ₃ -Ca-Na pH 7,85 М 130	–102,4 (±0,6)	–13,5 (±0,2)	5,5	–8,1 (±0,3)

Если нанести полученные результаты на диаграмму δD - $\delta^{18}O$ и сопоставить их с данными [19], то можно увидеть следующую картину (рис. 2, а, b). Почвенные, озерные и речные воды попадают в интерва-

лы значений уже изученных вод: δD от -110,2 до -106,2 ‰, от -100,6 до -84,1 ‰, от -114,9 до -100,0 ‰ соответственно, $\delta^{18}O$ от -15,3 до -12,0 ‰, от -14,0 до -8,5 ‰, от -15,4 до -12,3 ‰ соответственно.

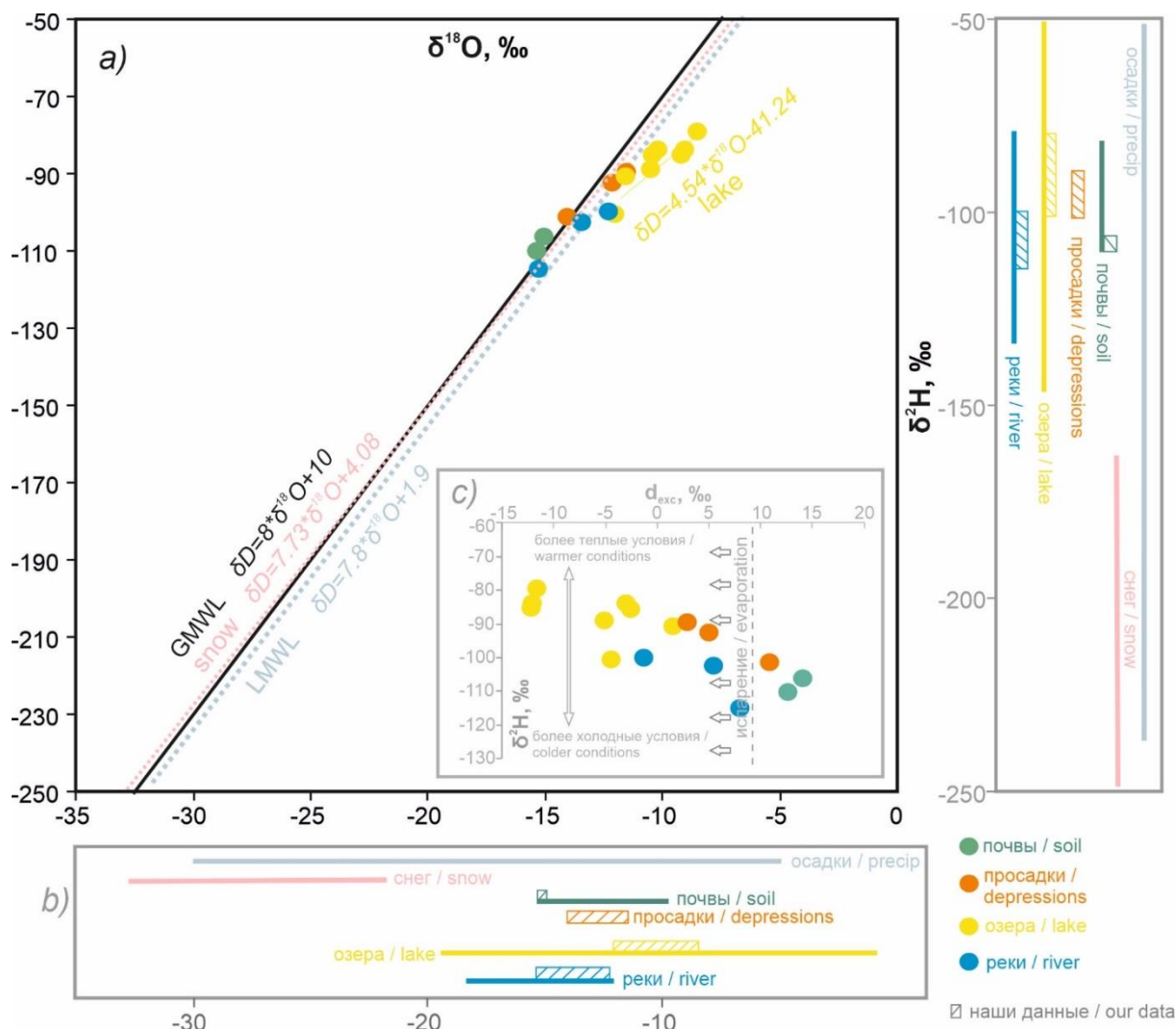


Рис. 2. Соотношение значений δD и $\delta^{18}O$ для поверхностных вод ЯНАО с нанесением глобальной линии метеорных вод (GMWL) [38], локальной линии метеорных вод (local meteor water line LMWL) [19] (а), данных по изотопному составу снежного покрова Западной Сибири [20] и поверхностных вод [19] (б) и соотношение δD с d_{excess} (с)

Fig. 2. δD vs $\delta^{18}O$ for surface waters of YaNAO relative to GMWL [38], the local meteor water line (LMWL) [19], data on the isotope composition of snow cover in Western Siberia [20] and surface waters [19] (b) and the ratio of δD to d_{excess} (c)

Можно отметить, что почвенные воды имеют наиболее легкий изотопный состав (наименьшие значения δD и $\delta^{18}O$) в интервале, характерном для почвенных вод Западно-Сибирского региона (рис. 2, б), что, возможно, связано с большим вкладом талых вод, поскольку это северные районы региона. Как показано [20], снега обеднены тяжелыми изотопами, отличаясь изотопным составом от всех других водных объектов (реки, почвенные воды, озера) (рис. 2, б), и тем самым выступают потенциально хорошим индикатором таяния мерзлоты в ландшафте.

Для трех образцов вод просадок данные получены впервые: δD от -101,3 до -89,6 ‰, $\delta^{18}O$ от -14,0 до -11,6 ‰. В целом для них, видимо, характерны промежуточные значения между почвенными и озерными

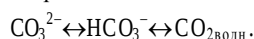
водами. Для более убедительного утверждения необходимо больше данных.

При сравнении полученных результатов по всем водным объектам очевидно наиболее выраженное обогащение тяжелыми изотопами вод озер, особенно ^{18}O («изотопный кислородный сдвиг» [39]), что, скорее всего, вызвано фракционированием при испарении [2, 40, 41]. Линия регрессии по восьми точкам получилась $\delta^{18}O = 4.54 * \delta^{18}O - 41.24$, т. е. с уклоном 4,54, что ниже LMWL (7,8) и уклона, полученного для озер региона (5,54) [19]. Более отчетливо о наличии неравновесных процессов формирования влаги (процесса испарения) можно судить по величине дейтериевого эксцесса (таблица, рис. 2, с). В наибольшей степени они проявились в водах рек и просадок, т. е.

для всех открытых водоемов, характеризующихся аэробными условиями. При этом речные и почвенные воды, иногда воды просадок, в сравнении с другими водными объектами имеют более легкий изотопный состав δD (рис. 2, *с*) и $\delta^{18}O$, т. е. формировались в более холодных условиях. Для речных вод это связано с более активным движением водных масс, для почвенных и вод просадок, видимо, – с влиянием талых вод. Озёрные воды формируются в застойном режиме, вода успевает нагреться и для них в большей степени проявляются эффекты эвапотранспирации [42, 43].

Таким образом, совместное изучение d_{exs} с изотопным составом вод (δD и $\delta^{18}O$) помогает детальнее определить условия их формирования и гидрологического режима. Эти показатели могут служить индикаторами для различных типов водных объектов или их возможного смешения.

В водах, обогащенных органическим веществом, кроме изотопного состава самого растворителя важно было изучить изотопный состав водорастворенного углерода – DIC, представляющего собой сумму трех диссоциатов угольной кислоты, совместно существующих в растворе:



Переход одной формы в другую сопровождается фракционированием с соответствующим коэффициентом ϵ [44]. При этом гидрокарбонат-ион, как правило, тяжелее газообразной углекислоты в среднем на 5–7 ‰ [45]. Согласно [44], переход газообразного $CO_{2\text{газ}}$ в раствор сопровождается различными коэффициентами фракционирования, в зависимости от формы DIC: в среднем в случае перехода $CO_{2\text{газ}} \rightarrow DIC$ величина ϵ в диапазоне температур 5–23 °C составляет 8–10 ‰. Однако на распределение изотопов углерода в системе «газ – водный раствор – твердый осадок» могут оказывать заметное влияние такие факторы, как неравновесный характер процесса, время взаимодействия, химический состав водного раствора, температура воды, pH и прочее [46].

Начиная с поверхности, основные источники углерода в водах – атмосферная (относительно тяжелая, с $\delta^{13}C$ от –11 до –5 ‰ при среднем –7 ‰) и биогенная (относительно легкая, с $\delta^{13}C$ от –30 до –18 ‰ при среднем ~–25 ‰ [3, 40, 47, 48] углекислоты (рис. 3). Самый тяжелый CO_2 (до +8 ‰) [49], образованный при разложении карбонатов, в данных условиях не рассматривался. Можно отметить, что значения $\delta^{13}C$ варьируют у разных исследователей, здесь приведены наиболее встречаемые, по мнению авторов.

Результаты показали (таблица, рис. 3, *а*, *б*), что интервал значений $\delta^{13}C(DIC)$ очень широкий для поверхностных вод: от –23,5 до –5,3 ‰. При этом четко выделяются две группы вод, отличающиеся друг от друга (рис. 3, *а*). К первой группе с более легким изотопным составом от –23,5 до –16,1 ‰ относятся почвенные воды, воды просадок, часть озерных и речных вод. Источник DIC здесь однозначно биогенный. Во вторую группу с более тяжелыми значениями $\delta^{13}C$ от –10,7 до –5,3 ‰, а значит атмосферным источником CO_2 , попадают только речные и озерные воды.

Если рассматривать отдельно по водным объектам, то можно сделать следующие выводы. Почвенные и воды просадок характеризуются схожими между собой и наиболее легкими значениями $\delta^{13}C(DIC)$ от –23,5 до –17,9 ‰, однозначно указывающими на биогенный источник CO_2 . В данном случае можно сказать, что DIC формировался в восстановительной среде с большим содержанием органических веществ.

Речные и озерные воды также характеризуются схожими между собой, но уже более тяжелыми значениями $\delta^{13}C$ от –19,0 до –5,3 ‰. В данном случае в формировании гидрокарбонат-иона (DIC) принимали участие две углекислоты: тяжелая атмосферная и легкая биогенная (почвенная). При этом трудно сказать, в какой пропорции происходило такое смешение. Судя по рис. 3, *а*, присутствует либо биогенная углекислота, либо атмосферная. Однако данных недостаточно, чтобы говорить однозначно. При этом биогенный CO_2 характерен для мелких озер (с площадью менее 100 тыс. м²), для крупных – атмосферный, кроме одного исключения (рис. 3, *с*). В малых реках, а также, по-видимому, в истоках и заводях – биогенный углерод, в водных объектах с активным течением – атмосферный. Аналогичные отличия изотопного состава DIC от глубины водотоков и скорости движения воды описаны авторами в работе [41], где обогащение/обеднение вод углекислотой определенного изотопного состава связывают с интенсивностью их перемешивания и взаимодействия с атмосферой при движении. В нашем случае для мелких озер, воды которых характеризуются малоинтенсивным перемешиванием и насыщены органическим веществом (застойные воды – низкая скорость обмена углекислотой с воздухом), вклад биогенной углекислоты в DIC существенно выше. В крупных водоемах с интенсивным течением воды и большой площадью зеркала (реки и крупные озера) относительно содержание органических веществ ниже, при этом интенсивность газообмена с атмосферой (в том числе атмосферным CO_2) выше. В этом случае и вклад атмосферной углекислоты в общий баланс DIC будет большим.

Значения $\delta^{13}C$ в органическом веществе торфов, отобранных из почвенного разреза у п. Газ-Сале (Та-зовский район) с интервалов глубин 0–10; 15–25; 25–30; 30–40; 55 см, варьируют в диапазоне от –30,4 до –27,3 ‰ (рис. 3, *д*), составляя в среднем –29 ‰, т. е. достаточно низкие значения даже для торфа [47, 50]. В целом на величину $\delta^{13}C$ торфа влияют: изотопный состав растений [51], температура, влажность [52] и степень разложения органического вещества [53]. Более легкий состав может указывать на влажные анаэробные условия формирования торфа [54]. Изменение $\delta^{13}C$ торфа с глубиной происходит скачкообразно, но в целом значения закономерно уменьшаются. Подобная функция изменения значений $\delta^{13}C$ в торфах может указывать на глубину их активного взаимодействия с атмосферой, частичное окисление ОБ торфов с потерей легких изотопов либо же свидетельствовать о смене механизма преобразования органического вещества, о чем упоминалось ранее. Этот вопрос требует дополнительных исследований, и на данном

накопительном этапе значения $\delta^{13}\text{C}$ торфа региона могут служить одной из реперных характеристик при изучении формирования состава DIC. Например, при

исследовании доли вклада углерода талых торфов, а также при картировании распределения изотопного состава углерода в природных объектах региона.

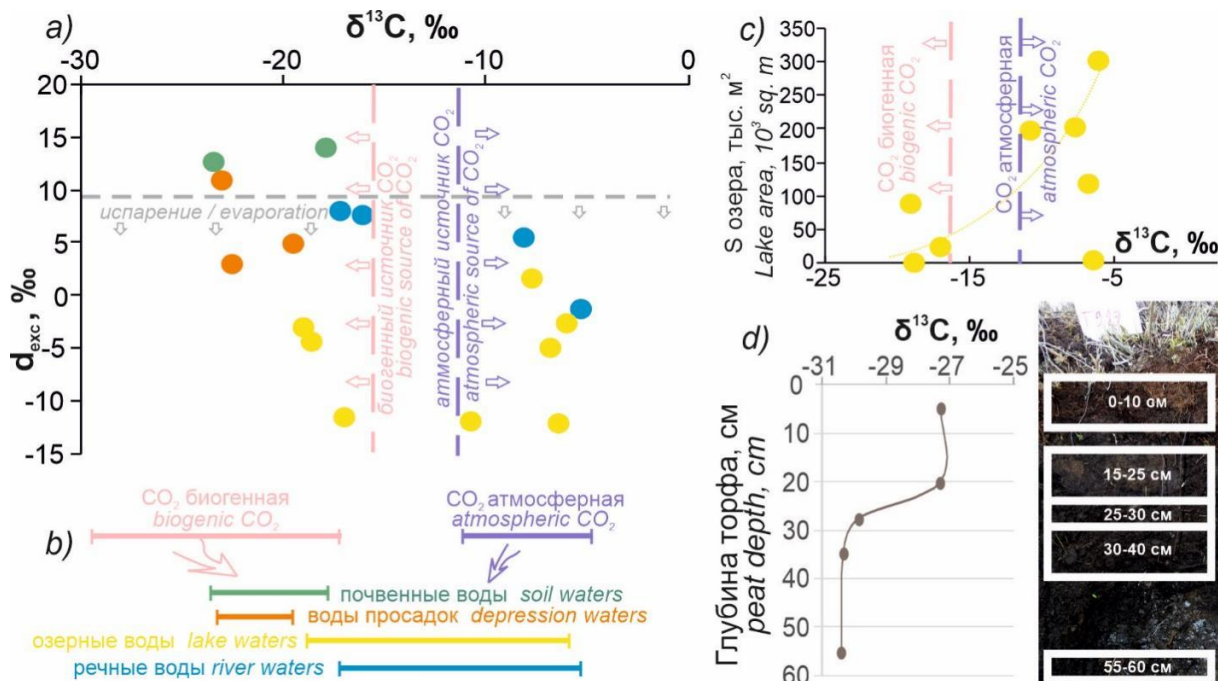


Рис. 3. Изотопный состав углерода: а) в DIC для поверхностных вод ЯНАО в сопоставлении с d_{exx} ; б) характерные средние значения для биогенного и атмосферного CO_2 ; в) в DIC в зависимости от площади озера; д) в торфах у с. Газ-Сале по глубине

Fig. 1. Carbon isotope composition: a) $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ vs d_{exx} of YaNAO surface waters; b) specific mean $\delta^{13}\text{C}$ values of biogenic and atmospheric CO_2 ; c) $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ vs lake surface; d) distribution of $\delta^{13}\text{C}$ in peats vs depth near the Gas-Sale village

Для идентификации генезиса и условий формирования вод лучше всего использовать комплексные изотопно-геохимические исследования. Например, имеются работы по разделению источников морских и пресных вод в заливах с использованием системы «изотопы воды – минерализация» [55]. В нашем случае относительно показательными стали графики зависимости $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ от содержания в водах $\text{C}_{\text{орг}}$ и гидрокарбонат-иона (рис. 4). В общем случае с увеличением концентрации HCO_3^- утяжеляется изотопный состав DIC. Это достаточно типичная ситуация для многих природных вод [56] и связана в основном с различными физико-химическими факторами изо-

топного фракционирования. Судя по рис. 4, а, можно предположить, что существуют две линии регрессии, отличающиеся друг от друга в зависимости от начального источника углерода. То есть источники углерода были действительно разные и между собой не смешивались. Закономерно, что с увеличением содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ в водах увеличивается и содержание изотопно-легкой углекислоты. То есть водорастворенное органическое вещество активно изменяет изотопный состав DIC, являясь его важным источником. Однако на рис. 4, б видно разное поведение $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, что в том числе может указывать на разные источники углерода.

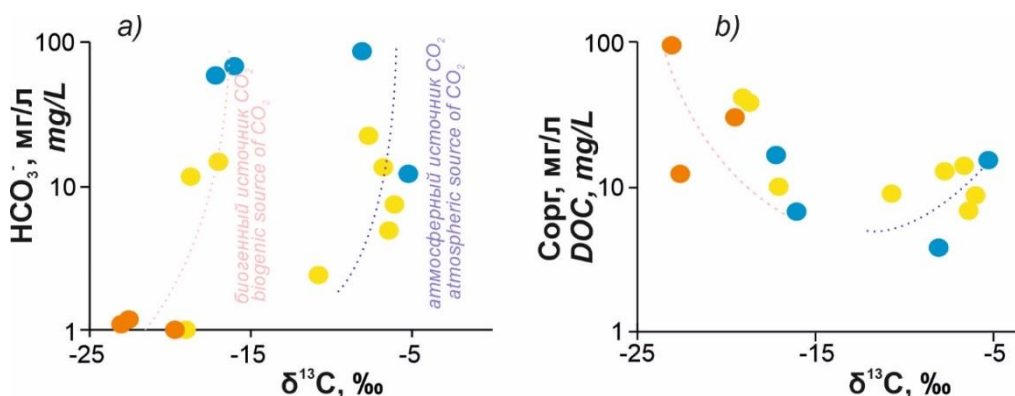


Рис. 4. Зависимость значений $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ в поверхностных водах ЯНАО от концентраций: а) гидрокарбонат-иона, б) $\text{C}_{\text{орг}}$

Fig. 4. Carbon isotope composition $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ in YaNAO surface waters vs concentrations of: a) hydrocarbon-ion, b) $\text{C}_{\text{орг}}$

Обобщая выше сказанное, была составлена приблизительная схема возможной интерпретации и использования стабильных изотопов природных вод и водорастворенного углерода в регионе (рис. 5). Для

каждого водного объекта характерны свои интервалы значений δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C(DIC)$, что позволяет их дифференцировать и указывает на разную специфику их формирования.

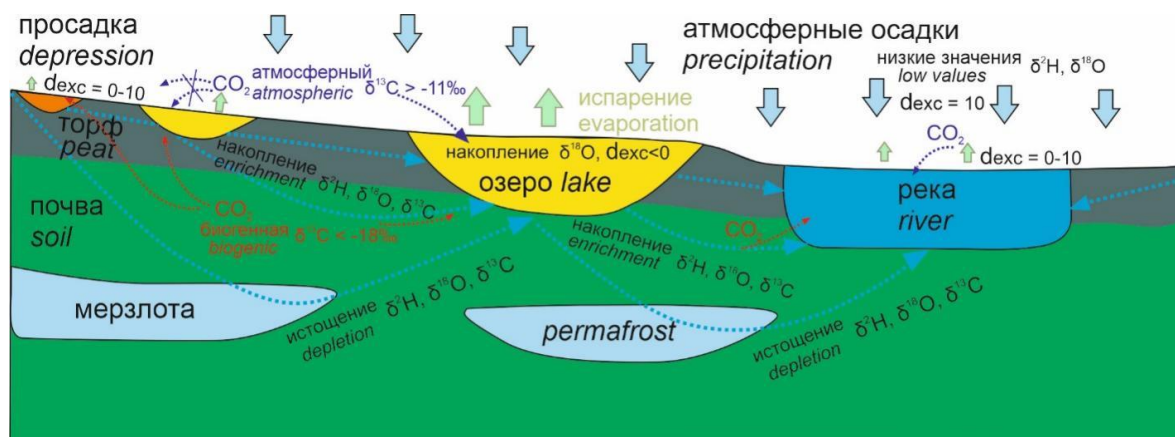


Рис. 5. Схема возможной интерпретации формирования состава стабильных изотопов природных вод и водорастворенного углерода в регионе

Fig. 5. Scheme of possible interpretation of the composition of stable isotopes of natural waters and water-dissolved carbon in the region

Почвенные воды по изотопному составу близки к метеорным, а в формировании DIC принимает участие преимущественно биогенный CO_2 . В водах просадок и рек уже начинают проявляться процессы испарения, на что указывают утяжеление $\delta^{18}O$ и уменьшение параметра d_{exc} в интервале 0–10 ‰. В озерных водах процессы испарения становятся еще более выраженными – $d_{exc} < 0$ ‰. При этом для просадок основным источником DIC остается биогенная углекислота, а в речных и озерных водах с увеличением размера озер и интенсивности потока движения начинает принимать активное участие атмосферный утяжеленный CO_2 .

В целом при одном источнике вод и углерода и одинаковых условиях эволюция природных вод идет с накоплением тяжелых изотопов D, ^{18}O в направлении атмосферные осадки → почвенные воды → воды просадок → речные и озерные воды. Однако при общем генезисе вод – метеорном (инфильтрационном) – в отдельных водоемах доминирующими служат два основных источника углекислоты (биогенный и атмосферный), а в озерных водах их конкуренция усугубляется процессами дегазации и газообмена с атмосферой, способными существенно изменить изотопный состав DIC [57]. Совокупность вышеизложенных факторов приводит к широкому разнообразию изотопного состава кислорода, водорода и DIC вод региона.

При таянии многолетней мерзлоты в общий водный баланс должны поступать воды с очень легким изотопным составом, примерно равным значениям в снегах региона ($\delta D < -150$ ‰ и $\delta^{18}O < -20$ ‰), согласно [20]. Заниженные значения δD и $\delta^{18}O$ водных объектов свидетельствуют о питании талыми водами, поступающими из мерзлых пород и торфов. Соответственно, при высвобождении богатых органикой талых вод добавляется биогенный источник углерода, и

значения $\delta^{13}C(DIC)$ также обедняются тяжелым изотопом ^{13}C . Таким образом, таяние мерзлых почв и торфов в регионе проявляется в совместном обеднении значений δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C(DIC)$ поверхностных вод. Вопрос влияния процессов таяния многолетней мерзлоты на подземные воды на текущий момент остается открытым и планируется к дальнейшему изучению в виде продолжения этой темы.

Выводы

1. Проведены комплексные исследования по распределению стабильных изотопов кислорода, водорода и углерода в природных поверхностных водах тундровой и лесотундровой зон ЯНАО. Все изученные объекты имеют индивидуальный набор интервалов значений δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C(DIC)$, что обусловлено спецификой их формирования и взаимодействия с окружающей средой.
2. Установлен метеорно-инфильтрационный генезис всех изученных вод, осложненный в ряде случаев процессами испарения. В целом в ряду атмосферные осадки → почвенные воды → воды просадок → речные и озерные воды наблюдали обогащение вод тяжелыми изотопами. Для отдельных объектов установлено частичное питание талыми водами, приводящее к обедненным значениям δD и $\delta^{18}O$.
3. Изотопный состав DIC указывает на два основных источника углекислоты – атмосферная и биогенная. Участие в питании водоемов талых вод, инфильтрующихся через торфы, приводит к закономерному обогащению вод легкой углекислотой.
4. Впервые представлены данные по изотопному составу углерода в торфах региона, варьирующему в диапазоне от –30,4 до –27,3 ‰, увеличивая содержание тяжелого изотопа ^{13}C с уменьшением глубины залегания. Подобная функция изменения

значений $\delta^{13}\text{C}$ в торфах может указывать на глубину их активного взаимодействия с атмосферой, частичное окисление органических веществ торфов с потерей легких изотопов либо свидетельствовать о смене механизма преобразования органического вещества. В целом полученные данные могут служить реперной характеристикой при изучении органических веществ региона.

5. Составлена приблизительная схема возможной интерпретации состава стабильных изотопов природных вод и водорастворенного углерода в регионе, которая поможет в дальнейшем правильно использовать полученные результаты для установления

генезиса и условий формирования вод. При этом в данной работе не рассматривался антропогенный фактор (возможный вклад в изотопный состав сжигаемого на месторождениях газа). Этот вопрос требует дальнейшего изучения, а полученные данные можно принять за фоновые значения.

Полевые и аналитические работы по химическому, изотопному составу вод и их интерпретация выполнены при финансовой поддержке проекта РНФ № 20-77-10084, сопоставление полученных результатов с другими опубликованными данными выполнено за счет проекта фундаментальных научных исследований Российской академии наук № 0266-2022-0016 (ИНГТ СО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ранкама К. Изотопы в геологии / пер. с англ. И.Д. Беспаловой и др. – М.: Изд-во иностр. лит., 1956. – 464 с.
2. Hoefs J. Stable isotope geochemistry. 9th ed. – Switzerland: Springer Nature AG, 2021. – 528 p.
3. Изотопно-геохимические особенности проявления слабодоновых вод «Инские 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.
4. Identifying the moisture source of atmospheric precipitation in a typical alpine river watershed using stable H-O isotopes and HYSPLIT model / T.N. Li, W.B. Rao, H.B. Tan, Y.W. Li, T. Tan // Arabian Journal of Geosciences. – 2022. – V. 15. – 346.
5. Abdeldjebbar T., Mohammed H., Messouad H. Origin and age of the surface water and groundwater of the Ouargla basin-Algeria // Energy Procedia. – 2019. – V. 157. – № 2018. – P. 111–116.
6. Оценка влияния вод малых рек на приповерхностные воды Черного моря по изотопным данным / Ю.Н. Чинова, С.А. Добролюбов, Н.А. Буданцева, Г.В. Суркова, С.С. Мухаметов, С.А. Мысленков, Ю.К. Васильчук // Вестник Московского университета. Серия 5: География. – 2011. – № 6. – С. 54–59.
7. Строганова Т.А., Прасолов Э.М. Изотопный состав грунтовых и поверхностных вод болотного массива Ламмин-Суо (Ленинградская область) // Региональная геология и металлогения. – 2019. – № 77. – С. 20–26.
8. Cumulative effects of cascade dams on river water cycle: evidence from hydrogen and oxygen isotopes / B.L. Wang, H.T. Zhang, X. Liang, X.D. Li, F.S. Wang // Journal of Hydrology. – 2019. – V. 568. – P. 604–610.
9. Babka B., Futo I., Szabo S. Seasonal evaporation cycle in oxbow lakes formed along the Tisza River in Hungary for flood control // Hydrological processes. – 2018. – V. 32. – № 13. – P. 2009–2019.
10. Борзенко С.В. Изотопный состав вод соленых озер восточного Забайкалья // Доклады Академии наук. – 2019. – Т. 488. – № 2. – С. 176–180.
11. A multiple isotope (H, O, N, C and S) approach to elucidate the hydrochemical evolution of shallow groundwater in a rapidly urbanized area of the Pearl River Delta, China / X. Li, Ch. Tang, Y. Cao, D. Li // Science of Total Environment. – 2020. – V. 724. – P. 137930.
12. Paulsson O., Widerlund A. Pit lake oxygen and hydrogen isotopic composition in subarctic Sweden: A comparison to the local meteoric water line // Applied geochemistry. – 2020. – V. 118. – P. 104611.
13. Reconstructing Arctic precipitation seasonality using aquatic leaf wax $\delta^2\text{H}$ in lakes with contrasting residence times / E.K. Thomas, K.V. Hollister, A.A. Cluett, M.C. Corcoran // Paleogeography and Paleoclimatology. – 2020. – V. 35. – № 7. – P. 2020PA003886.
14. Seasonal variability in temperature trends and atmospheric circulation systems during the Eemian (Last Interglacial) based on n-alkanes hydrogen isotopes from Northern Finland / C. Katrantziotis, E. Norstrom, R.H. Smittenberg, J.S. Salonen, A. Pliik, K. Helmens // Quaternary science reviews. – 2021. – V. 273. – P. 107250.
15. Frey K.E., Siegel D.I., Smith L.C. Geochemistry of west Siberian streams and their potential response to permafrost degradation // Water Research. – 2007. – V. 43. – P. W03406.
16. Токарев И.В. Использование изотопных данных ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) при изучении процессов деградации мерзлоты в результате долговременных вариаций климата // Записки Горного института. – 2008. – Т. 176. – С. 191–195.
17. A Wetter Arctic coincident with hemispheric warming 8,000 years ago / E.K. Thomas, I.S. Castaneda, N.P. McKay, J.P. Briner, J.M. Salacup, K.Q. Nguyen, A.D. Schweinsberg // Geophysical research letters. – 2018. – V. 45. – № 19. – P. 10637–10647.
18. Hydro climatic controls on the isotopic ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, d-excess) traits of pan-Arctic summer rainfall events / M. Mellat, H. Bailey, K.R. Mustonen, H. Marttila, E.S. Klein, K. Gribanov, M.S. Bret-Harte, A.V. Chupakov, D.V. Divine, B. Else, I. Filippov, V. Hyöky, S. Jones, S.N. Kirpotin, A. Kroon, H.T. Markussen, M. Nielsen, M. Olsen, R. Paavola, O.S. Pokrovsky, A. Prokushkin, M. Rasch, K. Raundrup, O. Suominen, I. Syvärperä, S.R. Vignisson, E. Zarov and J.M. Welker // Frontiers in Earth Science. – 2021. – V. 9. – P. 651731.
19. Using stable isotopes to assess surface water source dynamics and hydrological connectivity in a high-latitude wetland and permafrost influenced landscape / P. Ala-Aho, C. Soulsby, O.S. Pokrovsky, S.N. Kirpotin, J. Karlsson, S. Serikova, S.N. Vorobyev, R.M. Manasypov, S. Loiko, D. Tetzlaff // Journal of Hydrology. – 2018. – V. 556. – P. 279–293.
20. Изотопно-кислородный и дейтериевый состав снежного покрова Западной Сибири на профиле от Томска до Обской губы / Ю.К. Васильчук, В.П. Шевченко, А.П. Лисицын, Н.А. Буданцева, С.Н. Воробьев, С.Н. Кирпотин, И.В. Крицков, Р.М. Манасыпов, О.С. Покровский, Ю.Н. Чинова // Доклады академии наук. – 2016. – Т. 471. – № 5. – С. 590–594.
21. Major-ion chemistry and quality of water in rivers of Northern West Siberia / I.S. Ivanova, O.G. Savichev, N.S. Trifonov, Yu. V. Kolubaeva, N.A. Volkova // Water. – 2021. – V. 13. – P. 3107.
22. Особенности формирования химического состава поверхностных вод арктических территорий Западной Сибири / Е.А. Солдатова, И.С. Иванова, Ю.В. Колубаева, Д.А. Соколов // Геохимия. – 2022. – Т. 67. – № 11. – С. 1142–1156.
23. Иванова И.С., Колубаева Ю.В. Тяжелые металлы в поверхностных водах Ямало-Ненецкого автономного округа // Новые вызовы фундаментальной и прикладной геологии нефти и газа – XXI век. – Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2021. – С. 67–70.
24. Растворенные формы миграции гумусовых кислот в поверхностных водных объектах Ямало-Ненецкого автономного округа / О.Е. Лепокурова, И.С. Иванова, Н.С. Трифонов, Ю.В. Колубаева, Д.А. Соколов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 5. – С. 56–69.
25. Seasonal variability of the Western Siberia wetlands from satellite radar altimetry / E.A. Zakharova, A.V. Kouraev, F. Rémy, V.A. Zemtsov, S.N. Kirpotin // Journal of hydrology. – 2014. – V. 512. – P. 366–378.
26. Шамилишвили Г.А., Абакумов Е.В., Печкин А.С. Особенности почвенного покрова Надымского района, ЯНАО // Научный вестник Ямало-Ненецкого автономного округа. – 2016. – № 4. – С. 12–16.

27. Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2018 году». – М.: НИА-Природа, 2019. – 290 с.
28. Smith L.C., Sheng Y., MacDonald G.M. A first pan-Arctic assessment of the influence of glaciation, permafrost, topography and peatlands on northern hemisphere lake distribution // *Permafrost Periglacial Processes*. – 2007. – V. 18. – P. 201–208.
29. 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.
30. 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. – P. 1044–1046.
31. Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO_2 / M. Görg, P.E. Sauer, D. Lewicka-Szczepak, M.O. Jedrysek // *Environmental Pollution*. – 2011. – V. 159. – P. 294–301.
32. Correction algorithm for online continuous flow $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ carbonate and cellulose stable isotope analyses / M.N. Evans, K.J. Selmer, B.T. Breeden III, A.S. Lopatka, R.E. Plummer // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2016. – V. 17. – P. 3580–3588.
33. Ultra-sensitive elemental analyzer/isotope ratio mass spectrometer for stable nitrogen and carbon isotope analyses / N.O. Ogawa, T. Nagata, H. Kitazato, N. Ohkouchi // *Earth, Life, and Isotopes*. – 2010. – P. 339–353.
34. Reference products for environment and trade. URL: <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/Stable-Isotopes.aspx> (дата обращения 17.10.2022).
35. Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation // *Tellus*. – 1964. – V. 19. – P. 435–463.
36. Seasonal deuterium excess variations of precipitation at summit, Greenland, and their climatological significance / B.G. Kopeck, X. Feng, E.S. Posmentier, L.J. Songer // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. – 2019. – V. 124. – P. 72–91.
37. 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.Ch. Steen-Larsen, F. Vimeux // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. – 2014. – V. 119. – P. 584–593.
38. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // *Science*. – 1961. – V. 133. – P. 1702–1703.
39. Craig H. Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines // *Science*. – 1966. – V. 154. – P. 1544–1548.
40. Ферронский В., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли. – М.: Научный Мир, 2009. – 632 с.
41. Пыряев А.Н., Новиков Д.А., Максимова А.А. Стабильные изотопы как инструмент контроля границ закрытых экосистем на примере бассейна р. Витим // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 5. – С. 148–157.
42. Gat J.R., Matsui E. Atmospheric water balance in the Amazon basin: an isotopic evapotranspiration model // *Journal of geophysical research*. – 1991. – V. 96. – № D7. – P. 13179–13188.
43. 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. – P. 106445.
44. Zhang J., Quay P.D., Wilbur D.O. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO_2 // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – V. 59. – № 1. – P. 107–114.
45. Vogel J.C. Über den Isotopengehalt des Kohlenstoffs in Süßwasser-Kalkablagerungen // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1959. – V. 16. – № 4. – S. 236–242.
46. Гуцало Л.К. Формирование подземных вод и газов земной коры по изотопным данным: автореф. дис... д-ра. геол.-минерал. наук. – СПб, 1997. – 98 с.
47. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. – М.: Недра, 1968. – 226 с.
48. 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.
49. The geologic time scale / F.M. Gradstein, J.G. Ogg, M. Schmitz, G. Ogg. – Boston: Elsevier, 2012. – 1129 p.
50. Полициклические ароматические углеводороды и изотопы углерода в торфе миграционного бугра пучения (большеземельская тундра) / Ю.К. Васильчук, А.Д. Белик, Н.А. Буданцева, А.Н. Геннадиев, А.К. Васильчук, Дж.Ю. Васильчук, Ю.А. Завгородняя, А.П. Гинзбург, Л.Б. Блудушкина // *Почвоведение*. – 2021. – № 7. – С. 797–805.
51. Jones M.C., Peteet D.M., Sambrotto R. Late-glacial and Holocene $\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$ variation from a Kenai Peninsula, Alaska peatland // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2010. – V. 293. – № 1–2. – P. 132–143.
52. Loisel J., Garneau M., Hêlie J.-F. Modern Sphagnum $\delta^{13}C$ signatures follow a surface moisture gradient in two boreal peat bogs, James bay lowlands, Québec // *Journal Quaternary Science*. – 2009. – V. 24. – P. 209–214.
53. Peat decomposition records in three pristine ombrotrophic bogs in southern Patagonia / T. Broder, C. Blodau, H. Biester, K.H. Knorr // *Biogeosciences*. – 2012. – V. 9. – P. 1479–1491.
54. Стабильные изотопы кислорода, водорода и углерода и возраст палеозоя близ поселка Елецкий, северо-восток Большеземельской тундры / Н.А. Буданцева, Ю.Н. Чижова, Л.Б. Блудушкина, Ю.К. Васильчук // *Арктика и Антарктика*. – 2017. – № 4. – С. 38–56.
55. Коссова С.А., Дубинина Е.О., Миросников А.Ю. Применение дейтериевого эксцесса для идентификации источников опреснения в заливах архипелага Новая Земля // *Доклады академии наук*. – 2019. – Т. – 487. – № 2. – С. 212–216.
56. Lepokurava O.E. Sodium-bicarbonate groundwaters in southeastern West Siberia, Russia: Compositions, types, and formation conditions // *Applied Geochemistry*. – 2020. – V. 116. – 104579.
57. Quantifying carbon isotope disequilibrium during incave 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.

Поступила: 18.01.2023 г.

Прошла рецензирование: 08.02.2023 г.

Информация об авторах

Лепокурова О.Е., доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Иванова И.С., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

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.

UDC 544.02(282.256.615)

STABLE ISOTOPES OF HYDROGEN, OXYGEN AND CARBON WHEN INTERPRETING FORMATION CONDITIONS OF SURFACE WATER BODIES OF YAMALO-NENETS AUTONOMOUS REGION

Olesya E. Lepokurova^{1,2},
LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Irina S. Ivanova¹,
ivanovais_1986@mail.ru

Aleksandr N. Pyrayev^{3,4},
pyrayev@igm.nsc.ru

¹ Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS,
4, Academicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

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

⁴ Novosibirsk State University,
1, Pirogov street, Novosibirsk, 630090, Russia.

The relevance. Stable isotopes are widely used in geochemistry for solving various genetic problems, which is associated with the assumption of the constancy of the original isotopic composition of any element, subsequently changed under the influence of various processes. In the practice of surface water studies, isotope methods are used for solving not only direct genetic problems, but also for various related problems. In arctic regions affected by permafrost, water isotopes are increasingly being used to assess the contribution of melt water to the balance of total river flow, especially in conditions of accelerated melting, which leads to changes in the hydrological regime and the overall structure of the landscape. The analysis of the isotope composition of dissolved inorganic carbon is of particular research interest, since it gives an idea of the participation of organic matter released during the thawing of permafrost peat in isotope exchange with water. The joint use of the chemical and isotopic characteristics of water bodies will make it possible to study in detail the genesis, features of the formation and interaction of these waters with the environment.

The main aim: clarification of the genesis and conditions of formation of surface water bodies in the Arctic regions of Western Siberia, subject to the influence of permafrost, using the composition of stable isotopes H, O, C.

Objects: surface water bodies of the tundra and forest-tundra natural zones of the Yamalo-Nenets Autonomous Region. Field work took place in August 2020. Water samples for the isotopic composition were taken from three large rivers – Ob, Taz, Pur, and in the right tributary of Pur River – Ngarka-Khadytayakha, 7 large lakes (from 2500 to 300000 m²), 1 small thermokarst lake (12 m²) and from 3 depressions (the initial stage of formation of thermokarst lakes); and 2 soil cross sections. A total of 17 water samples. In addition, 5 peat samples were taken from one soil cross section from five depth intervals up to 55 cm.

Methods. Chemical composition of water was analyzed by standard methods (titration, inductively coupled plasma mass spectrometry, photometry, ion chromatography and high-temperature catalytic oxidation method) at the Problematic Research Laboratory of Hydrogeochemistry of Tomsk Polytechnic University. The study of the isotopic composition of oxygen, hydrogen and carbon of water-dissolved carbon dioxide was carried out in the Analytical Center for multi-elemental and isotope research SB RAS using Isotope Ratio Mass Spectrometer FinniganTM MAT 253 equipped by H/Device and GasBench II for sample preparation.

Results. Isotope composition of oxygen, hydrogen and carbon in waters and dissolved inorganic carbon for surface waters of the tundra and forest-tundra zones of the YaNAO are presented. It is shown that each object (soils, depressions, lakes and rivers) is characterized by individual intervals of δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$ (dissolved inorganic carbon) values, which indicates different specifics of their formation and allows them to be differentiated. Comparison with the already available data on δD , $\delta^{18}O$ of atmospheric precipitation, surface water and snow in the region revealed that river and soil waters, in comparison with other water bodies, were formed in colder conditions. The $\delta^{13}C_{DIC}$ values indicated the presence of two sources of carbon in the surface waters of the region: biogenic (light) and soil diffusion, which inherits the isotopic composition of the atmosphere (heavy). The first one dominates in soil waters, depressions, shallow lakes and, apparently, in stagnant river waters. In large lakes and in the active course of the river, soil diffusion CO_2 is more pronounced. The effect of permafrost thawing in the region is demonstrated by lighter δD and $\delta^{18}O$ values (thawed waters), as well as by lighter $\delta^{13}C_{DIC}$ values (additional biogenic carbon is released from soils and peat). A scheme of possible distribution and exchange of stable isotopes H, O and C in natural waters and dissolved inorganic carbon for investigated region was developed. The obtained results can be used for determining genesis of the region natural waters; for clarifying conditions of waters and dissolved inorganic carbon formation; for identifying permafrost degradation processes and evaluating its rate; for paleoclimate reconstructions etc.

Key words:

Surface waters, peat, stable isotopes of carbon, hydrogen, oxygen, arctic regions, Yamalo-Nenets Autonomous Region, genesis, permafrost.

The research was financially supported by the RSF no. 20-77-10084 and the project of the fundamental scientific researches of the Russian Academy of Sciences no. 0266-2022-0016.

REFERENCES

- Rankama K. *Isotopy v geologii* [Isotopes in geology]. Translated from English by I.D. Bessalova. Moscow, Izdatelstvo inostrannoy literatury publ., 1956. 464 p.
- Hoefs J. *Stable isotope geochemistry*. 9th ed. Switzerland, Springer Nature AG, 2021. 528 p.
- Novikov D.A., Kopylova Yu.G., Vakulenko L.G., Sukhorukova A.F., Pyrayev A.N., Maksimova A.A., Dultsev F.F., Chernykh A.V. 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.
- Li T.N., Rao W.B., Tan H.B., Li Y.W., Tan T. Identifying the moisture source of atmospheric precipitation in a typical alpine river watershed using stable H-O isotopes and HYSPLIT model. *Arabian Journal of Geosciences*, 2022, vol. 15, 346.
- Abdeldjebbar T., Mohammed H., Messouad H. Origin and age of the surface water and groundwater of the Ouargla basin-Algeria. *Energy Procedia*, 2019, vol. 157, no. 2018, pp. 111–116.
- Chizhova Yu.N., Dobrolyubov S.A., Budantseva N.A., Surkova G.V., Mukhametov S.S., Myslenkov S.A., Vasilchuk Yu.K. Isotopic estimation of the influence zone of small rivers on the Black Sea surface waters. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya Geografiya*, 2011, no. 6, pp. 54–59. In Rus.
- Stroganova T.A., Prasolov E.M. Isotope composition of ground and surface waters of the Lammisuo swamp massif (Leningrad region). *Regional Geology and Metallogeny*, 2019, no. 77, pp. 20–26. In Rus.
- Wang B.L., Zhang H.T., Liang X., Li X.D., Wang F.S. Cumulative effects of cascade dams on river water cycle: Evidence from hydrogen and oxygen isotopes. *Journal of Hydrology*, 2019, vol. 568, pp. 604–610.
- Babka B., Futo I., Szabo S. Seasonal evaporation cycle in oxbow lakes formed along the Tisza River in Hungary for flood control. *Hydrological processes*, 2018, vol. 32, no. 13, pp. 2009–2019.
- Borzenko S.V. Isotopic composition of waters in salt lakes of Eastern Transbaikalia. *Doklady Earth Sciences*, 2019, vol. 488, no. 1, pp. 1089–1093. In Rus.
- Li X., Tang Ch., Cao Y., Li D. A multiple isotope (H, O, N, C and S) approach to elucidate the hydrochemical evolution of shallow groundwater in a rapidly urbanized area of the Pearl River Delta, China. *Science of Total Environment*, 2020, vol. 724, 137930 p.
- Paulsson O., Widerlund A. Pit lake oxygen and hydrogen isotopic composition in subarctic Sweden: A comparison to the local meteoric water line. *Applied geochemistry*, 2020, vol. 118, 104611 p.
- Thomas E.K., Hollister K.V., Cluett A.A., Corcoran M.C. Reconstructing Arctic precipitation seasonality using aquatic leaf wax $\delta^{13}\text{C}$ in lakes with contrasting residence times. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2020, vol. 35, no. 7, 2020PA003886 p.
- Katrantsiotis C., Norstrom E., Smittenberg R.H., Salonen J.S., Plikk A., Helmens K. Seasonal variability in temperature trends and atmospheric circulation systems during the Eemian (Last Interglacial) based on n-alkanes hydrogen isotopes from Northern Finland. *Quaternary science reviews*, 2021, vol. 273, 107250 p.
- Frey K.E., Siegel D.I., Smith L.C. Geochemistry of west Siberian streams and their potential response to permafrost degradation. *Water Research*, 2007, vol. 43, W03406 p.
- Tokarev I.V. The use of isotope data ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) in the study of permafrost degradation processes as a result of long-term climate variations. *Zapiski Gornogo instituta*, 2008, vol. 176, pp. 191–195. In Rus.
- Thomas E.K., Castaneda I.S., McKay N.P., Briner J.P., Salacup J.M., Nguyen K.Q., Schweinsberg A.D. A wetter Arctic coincident with hemispheric warming 8,000 years ago. *Geophysical research letters*, 2018, vol. 45, no. 19, pp. 10637–10647.
- Mellat M., Bailey H., Mustonen K.R., Marttila H., Klein E.S., Gribanov K., Bret-Harte M.S., Chupakov A.V., Divine D.V., Else B., Filippov I., Hyöky V., Jones S., Kirpotin S.N., Kroon A., Markussen H.T., Nielsen M., Olsen M., Paavola R., Pokrovsky O.S., Prokushkin A., Rasch M., Raundrup K., Suominen O., Syvärperä I., Vignissou S.R., Zarov E., Welker J.M. Hydroclimatic controls on the isotopic ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, d-excess) traits of pan-Arctic summer rainfall events. *Frontiers in Earth Science*, 2021, vol. 9, 651731 p.
- Ala-Aho P., Soulsby C., Pokrovsky O.S., Kirpotin S.N., Karlsson J., Serikova S., Vorobyev S.N., Manasypov R.M., Loiko S., Tetzlaff D. Using stable isotopes to assess surface water source dynamics and hydrological connectivity in a high-latitude wetland and permafrost influenced landscape. *Journal of Hydrology*, 2018, vol. 556, pp. 279–293.
- Vasilchuk Yu.K., Shevchenko V.P., Lisitsyn A.P., Budantseva N.A., Vorobyov S.N., Kirpotin S.N., Kritskov I.V., Manasypov R.M., Pokrovsky O.S., Chizhov Yu.N. Oxygen isotope and deuterium composition of the snow cover of Western Siberia on the profile from Tomsk to the Gulf of Ob. *Reports of the Academy of Sciences*, 2016, vol. 471, no. 5, pp. 590–594. In Rus.
- Ivanova I.S., Savichev O.G., Trifonov N.S., Kolubaeva Yu.V., Volkova N.A. Major-ion chemistry and quality of water in rivers of Northern West Siberia. *Water*, 2021, vol. 13, 3107 p.
- Soldatova E.A., Ivanova I.S., Kolubaeva Yu.V., Sokolov D.A. Features of the formation of the chemical composition of surface water in the arctic territories of western Siberia. *Geochemistry*, 2022, vol. 67, no. 11, pp. 1142–1156. In Rus.
- Ivanova I.S., Kolubaeva Yu.V. Tyazhelye metally v ognevnykh vodakh Yamalo-Nenetskogo avtonomnogo okruga [Heavy metals in the surface waters of the Yamalo-Nenets Autonomous Okrug]. *Novye vyzovy fundamentalnoy i prikladnoy geologii nefiti i gaza - XXI vek. Materialy Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii* [New challenges of fundamental and applied geology of oil and gas - XXI century. Proc. of the All-Russian scientific conference]. Novosibirsk, Novosibirsk State University Publ., 2021. pp. 67–70.
- Lepokurova O.E., Ivanova I.S., Trifonov N.S., Kolubaeva Y.V., Sokolov D.A. Dissolved forms of migration of humic substances in surface water bodies of the Yamal-Nenets autonomous district. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 5, pp. 56–69. In Rus.
- Zakharova E.A., Kouraev A.V., Rémy F., Zemtsov V.A., Kirpotin S.N. Seasonal variability of the Western Siberia wetlands from satellite radar altimetry. *Journal of hydrology*, 2014, vol. 512, pp. 366–378.
- Shamilishvili G.A., Abakumov E.V., Pechkin A.S. Features of soil cover of the Nadym region, Yamal-Nenets autonomous district. *Scientific Bulletin of the Yamal-Nenets Autonomous District*, 2016, no. 4, pp. 12–16. In Rus.
- Gosudarstvenny doklad «O sostoyanii i ispolzovanii vodnykh resursov Rossiyskoy Federatsii v 2018 godu» [State report «On the state and use of water resources of the Russian Federation in 2018»]. Moscow, NIA-Priroda Publ., 2019. 290 p.
- Smith L.C., Sheng Y., MacDonald G.M. A first pan-Arctic assessment of the influence of glaciation, permafrost, topography and peatlands on northern hemisphere lake distribution. *Permafrost Periglacial Processes*, 2007, vol. 18, pp. 201–208.
- Epstein S., Mayeda T. Variation of O^{18} content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1953, vol. 4, no. 5, pp. 213–224.
- 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, no. 4, pp. 1044–1046.
- Górka M., Sauer P.E., Lewicka-Szczepak D., Jedrysek M.O. Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO_2 . *Environmental Pollution*, 2011, vol. 159, pp. 294–301.
- Evans M.N., Selmer K.J., Breeden B.T. III, Lopatka A.S., Plummer R.E. Correction algorithm for online continuous flow $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ carbonate and cellulose stable isotope analyses. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2016, vol. 17, pp. 3580–3588.
- Ogawa N.O., Nagata T., Kitazato H., Ohkouchi N. Ultra-sensitive elemental analyzer/isotope ratio mass spectrometer for stable nitrogen and carbon isotope analyses. *Earth, Life, and Isotopes*, 2010, pp. 339–353.
- Reference products for environment and trade. Available at: <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/Stable-Isotopes.aspx> (accessed 17 October 2022).
- Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 1964, vol. 19, pp. 435–463.
- Kopeck B.G., Feng X., Posmentier E.S., Songer 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.

37. Benetti M., Reverdin G., Pierre C., Merlivat L., Risi C., Steen-Larsen H. Ch., 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.
38. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 1961, vol. 133, pp. 1702–1703.
39. Craig H. Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines. *Science*, 1966, vol. 154, pp. 1544–1548.
40. Polyakov V. A. *Izotopiya gidrosfery Zemli* [Isotopes of the Earth's hydrosphere]. Moscow, Nauchny Mir Publ., 2009. 632 p.
41. Pyrayev A. N., Novikov D. A., Maksimova A. A. Stable isotopes as a tool to check the boundaries of closed ecosystems, by the example of the Vitim river basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 5, pp. 148–157. In Rus.
42. Gat J. R., Matsui E. Atmospheric water balance in the Amazon basin: an isotopic evapotranspiration model. *Journal of geophysical research*, 1991, vol. 96, no. D7, pp. 13179–13188.
43. 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 p.
44. Zhang J., Quay P. D., Wilbur D. O. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, vol. 59, no. 1, pp. 107–114.
45. Vogel J. C. Über den Isotopengehalt des Kohlenstoffs in Süßwasser-Kalkablagerungen [On the isotopic content of carbon in freshwater limestone deposits]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1959, vol. 16, no. 4, pp. 236–242.
46. Gutsalo L. K. *Formirovaniye podzemnykh vod i gaza v zemnoy kore po izotopnym dannym*. Avtoreferat Dis. Doct. nauk [Formation of underground waters and gases of the earth's crust according to isotope data. Dr. Diss. Abstract]. St. Petersburg, 1997. 98 p.
47. Galimov E. M. *Geokhimiya stabilnykh izotopov ugleroda* [Geochemistry of stable carbon isotopes]. Moscow, Nedra Publ., 1968. 226 p.
48. 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.
49. Gradstein F. M., Ogg J. G., Schmitz M., Ogg G. *The geologic time scale*. Boston, Elsevier, 2012. 1129 p.
50. Vasilchuk Yu. K., Belik A. D., Budantseva N. A., Gennadiev A. N., Vasilchuk A. K., Vasilchuk J. Yu., Zavgorodnyaya Yu. A., Ginzburg A. P., Bludushkin L. B. Polycyclic aromatic hydrocarbons and carbon isotopes in peat of a migratory heaving mound (Bolshezemelskaya tundra). *Soil Science*, 2021, no. 7, pp. 797–805.
51. Jones M. C., Peteet D. M., Sambrotto R. Late-glacial and Holocene $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ variation from a Kenai Peninsula, Alaska peatland. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2010, vol. 293, no. 1–2, pp. 132–143.
52. Loisel J., Garneau M., H  lie J.-F. Modern Sphagnum $\delta^{13}\text{C}$ signatures follow a surface moisture gradient in two boreal peat bogs, James bay lowlands, Québec. *Journal Quaternary Science*, 2009, vol. 24, pp. 209–214.
53. Broder T., Blodau C., Biester H., Knorr K. H. Peat decomposition records in three pristine ombrotrophic bogs in southern Patagonia. *Biogeosciences*, 2012, vol. 9, pp. 1479–1491.
54. Budantseva N. A., Chizhova Yu. N., Bludushkina L. B., Vasilchuk Yu. K. Stable isotopes of oxygen, hydrogen, and carbon and the age of the palsian near the village of Eletsy, northeast of the Bolshezemelskaya tundra. *Arktika i Antarktika*, 2017, no. 4, pp. 38–56. In Rus.
55. Kossova S. A., Dubinina E. O., Miroshnikov A. Y., Flint M. V. Application of deuterium excess for identification of freshwater sources in the bays of Novaya Zemlya archipelago. *Doklady Earth Sciences*, 2019, vol. 487, no. 1, pp. 827–830. In Rus.
56. Lepokurova O. E. Sodium-bicarbonate groundwaters in southeastern West Siberia, Russia: Compositions, types, and formation conditions. *Applied Geochemistry*, 2020, vol. 116, 104579 p.
57. Mickler P. J., Carlson P., Banner J. L., Breecker D. O., Stern L., Guilfoyle A. Quantifying carbon isotope disequilibrium during incave evolution of drip water along discrete flow paths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, vol. 244, pp. 182–196.

Received: 18 January 2023.

Reviewed: 8 February 2023.

Information about the authors

Olesya E. Lepokurova, Dr. Sc., leading researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS; professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Irina S. Ivanova, Cand. Sc., senior researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS.

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