Изотопный состав соленых озер Восточного Забайкалья как отражение основных процессов формирования их разных типов

Борзенко С.В.

Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук, Чита, Россия, svb_64@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Представлен материал по изотопному составу воды, углерода и кислорода, растворенных и осажденных в донные осадки карбонатов, бактериальных обрастаний, а также кислороду водовмещающих пород и донных осадков озер Восточного Забайкалья. Показано, что изотопный состав природных вод формируется в результате их взаимодействия с углекислым газом, вмещающими породами, образования вторичной фазы и испарения.

Isotopic composition of salt lakes of Eastern Transbaikalia as a reflection of the main processes of their formation of different types

Borzenko S.V.

Institute of natural resources, ecology and Cryology of the Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, Russia, svb_64@mail.ru

ABSTRACT: The paper presents data on the isotopic composition of water, carbon and oxygen dissolved and deposited carbonates, bacterial mats, as well as oxygen of water-bearing rocks and bottom sediments of lakes in Eastern Transbaikalia. It is shown that the isotopic composition of natural waters is formed as a result of their interaction with carbon dioxide, host rocks, the formation of a secondary phase and evaporation.

ВВЕДЕНИЕ

Все особенности состава соленых озер невозможно объяснить только процессами испарительного концентрирования. В то же время такой источник изотопов и химических элементов как горная порода применительно к озерам обычно не учитывается, но на наш взгляд, он играет важную роль в формировании состава их вод наряду с испарением.

Основная цель исследования заключается в выделении основных процессов, контролирующих формирование разных типов соленых озер с использованием гидроизотопных данных.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В основу работы положены результаты гидрогеохимического опробования, проведенного с 2013 по 2019 г. в летний период. На оз. Доронинское проводились многолетние (2004-2018 г.) и межсезонные наблюдения. В ходе экспедиционных исследований опробовано 107 соленых озер, 23 пресных озера, 149 подземных вод на их водосборах, 7 рек, 14 атмосферных осадков. Непосредственно на месте отбора проб с помощью прибора AMTAST AMT03 (USA) были определены быстро изменяющиеся параметры – pH, Eh, температура, электропроводность. Общий химический анализ был проведен стандартными методами. На минеральный состав донных отложений проанализировано 65 проб, а также 25 проб пород водосборных территорий озер. Рентгенофазовый анализ

(РФА) применялся для исследования минеральной фракции на аппарате ДРОН-3, а также с помощью электронной микроскопии.

На изотопный состав воды было проанализировано 180 проб воды, из них 12 атмосферных осадков, 53 подземных вод, 7 речных, 22 пресных и 94 соленых озера. Анализ изотопного состава воды (D, ^{18}O) осуществлялся с использованием изотопного масс-спектрометра с анализатором элементов TC/EA-IRMS (Finnigan MAT 253, Thermo Scientific, USA).

Анализ растворенных производных угольной кислоты ($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) TDIC проведен в 139 образцах, из них 30 в подземных водах, 11 пресных озерах и 98 соленых.

Изучены изотопные соотношения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в 26 образцах бактериальных матов ВОС, 55 образцах карбонатной ТИС и $\delta^{18}\text{O}$ в 29 алюмосиликатной фракциях донных отложений, а также в 11 пробах горных пород. Определения изотопов кислорода и углерода полученных образцов выполнены на масс-спектрометре MAT 253 (Thermo Fisher Scientific, Германия). Для изотопного анализа кислорода в алюмосиликатах использовались только чистые минералы с предварительным удалением карбонатов. Расчеты $\delta^{18}\text{O}$ были выполнены относительно международных стандартов NBS-28 (кварц) и NBS-30 (биотит) [11].

Термодинамические расчеты равновесия воды с горной породой проведены с использованием программы «Geochemist's Workbench (GWB

14)». С помощью этой программы рассчитан химический тип природных вод. Дополнительно соленые озера были разделены на типы и подтипы на основании значений pH и содержания ведущих анионов (Borzenko and Shvartsev, 2019).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В Восточном Забайкалье распространены многочисленные озера. Все они приурочены к лесостепной и степной ландшафтно-климатическим зонам и расположены в бассейнах рр. Лены, Селенги, Онона, Аргуни, а также в пределах Улзаторейского бессточного бассейна. С запада и востока территория ограничена координатами 112-118° в.д., с севера – широтой 52°, с юга – государственной границей с Республикой Монголия и КНР. Климат рассматриваемой территории резко континентальный, семиаридный. Маломощный снежный покров образуется в начале ноября и сходит в конце апреля до таяния льда, поэтому питание водоемов талыми снеговыми водами отсутствует. Основная масса атмосферных осадков выпадает в летний период.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изотопный состав природных вод и $\delta^{18}\text{O}$ -TDIC
Анализ полученного материала показал, что наиболее тяжелая дождевая вода (-10.5 и -71.9 ‰) приходится на самую юго-восточную точку района исследований, а легкая (-12.7 и -104.0 ‰) на северо-западную часть (табл. 1).

Таблица 1. Минерализация, pH и гидроизотопные данные природных вод региона

М	pH	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$	$\Delta\delta^{18}\text{O}$
г/л	-	‰		
Атмосферные осадки, Ca-HCO ₃ , n=12				
0.02...0.04 0.03	53...6.8 6.1	-12.8...-10.5 -11.8	-107.9...-71.9 -85.3	-
Подземные воды				
Ca-HCO ₃ тип, n=12				
0.1...1 0.5	7.1...8.0 7.5	-13.8...-8.9 -12.2	-101.4...-69.8 -90.4	-1.1...2.2 0.2
Mg-HCO ₃ , n=12				
0.3...2.5 0.7	6.9...8.6 7.8	-13.1...-11.4 -12.0	-10.3...-9.1 -95.9	-0.9...2.9 0.9
Na-HCO ₃ , n=29				
0.5...3.7 1.2	6.9...9.2 8.2	-13.9...-9.45 -12.1	-10.8...-8.4 -94.4	-0.5...2.6 0.9
Реки Ca-HCO ₃ (и Ca-SO ₄) тип, n=6				
0.1...0.6 0.2	7.2...7.9 7.5	-13.3...-10.4 -12.3	-101.7...-69.1 -96.1	-1.1...1.1 -0.4
Реки Na-Cl, n=1				
5	8.1	-7.1	-69.1	-1.1

– данные отсутствуют.

В целом отмечается прямая зависимость в распределении значений δD от координат местности и ее высотных отметок (величина аппроксимации $R^2 > 0.7$). Минерализация и pH атмосферных осадков варьирует в узком диапазоне. По химическому составу они относятся к Ca-HCO₃ типу. При этом наиболее минерализованные с повышенным pH осадки обогащены в большей степени тяжёлыми изотопами, напротив, изотопно-легче более кислые и менее минерализованные. Соотношение концентраций δD и $\delta^{18}\text{O}$ атмосферных осадков региона подчинено линейной зависимости, которая описывается уравнением: $\delta\text{D} = 8.0 \delta^{18}\text{O} + 9.2$.

Изотопный состав подземных вод, локализованных на водосборных территориях озер, варьирует от -13.9 до -8.9 по $\delta^{18}\text{O}$ и от -108 до -69.8 ‰ по δD . Облегченный состав имели воды, отобранные на анализ из наиболее высокодебитного источника (1 л/с) и скважины с пьезометрическим уровнем -30 м, а наиболее тяжелый – в низкодебитном (0.003 л/с) роднике. По генезису все они относятся к метеорным водам [8]. Химический состав изученных подземных вод представлен для маломинерализованных водопроявлений Ca-HCO₃ типом, который с ростом минерализации (0.5 г/л) и pH (7.9) меняется на Mg-HCO₃, а при дальнейшем росте этих показателей (0.6 г/л, pH > 8.0) на Na-HCO₃ с относительно высоким содержанием Cl⁻ (30 мг/л) и SO₄²⁻ (49 мг/л).

Для большинства точек, относящихся к подземным водам, характерно смещение относительно локальной линии метеорных вод LMWL (рис. 1).

Левостороннее смещение принято объяснять обогащением воды ¹⁶O за счет обмена ¹⁸O-H₂O на ¹⁶O-CO₂, а правостороннее смещение за счет: испарения воды, смешения седиментационных морских и метеогенных вод [7 и др.], кислородного обмена легкого изотопа воды на тяжелый изотоп вмещающих пород [5].

Рис. 1. Распределение значений δD и $\delta^{18}\text{O}$ в природных водах региона.

Для рассматриваемого района исключается присутствие морских седиментационных вод [2]. Также в большинстве случаев исключается влияние испарения, т.к. пьезометрический уровень воды в исследованных скважинах не превышал -20 м. Следовательно, основная причина правостороннего отклонения это результат взаимодействия воды с алюмосиликатными вмещающими породами.

По приведенному выше уравнению метеорных вод была рассчитана соответствующая величина для $\delta^{18}\text{O}$ с учетом измеренного значения δD , поскольку считается, что из-за несопоставимо малого содержания водорода в породах по сравнению с циркулирующей в них водой при относительно низких температурах (2-7 °C) обмен изотопами между водой и породой незначим. Далее, по разности между измеренными и рассчитанными значениями получена величина кислородного сдвига $\Delta\delta^{18}\text{O}$, которая чаще имеет положительное значение (-1.1 – 2.8, среднее 0.7 ‰). И только в случае, если воды обогащены растворенным углекислым газом CO_2 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ приобретает отрицательное значение.

Изотопный состав рек и ручьев, питающих озера, варьирует по $\delta^{18}\text{O}$ от -13.1 до -7.1 ‰ и по δD от -101.7 до -69.1 ‰. По средним оценкам минерализация речных вод составляет 0.13 г/л, а pH 7.7. Реки с модулем стока более 0.1 л/с км² менее минерализованные (до 0.2 мг/л) и относятся к Ca-HCO₃ типу. Повышенная минерализация (до 5 г/л) и pH (8.9) отмечается в ручьях с модулем стока ≤ 0.003 л/с км² они относятся к Na-Cl типу.

Диапазон варьирования изотопных данных по содержанию кислорода и дейтерия (табл. 2) для изученных озер укладывается в рамки существующего ряда, определенного для континентальных бассейнов [8].

Наиболее легкий состав воды установлен в солончатом содовом оз. Мал. Якши ($\delta^{18}\text{O}$ -13.1 и δD - -108 ‰). Максимальное содержание δD (-23.4 ‰) определено в рассоле (185 г/л) хлоридного оз. Горбунка, при значении $\delta^{18}\text{O}$ - 2.0 ‰. Самый тяжелый кислород воды ($\delta^{18}\text{O}$ 2.1 ‰) выявлен в содовом оз. Хадатуй с минерализацией всего 7.1 г/л, но высоким значением pH 9.8.

Среди изученных были пресные озера ($M \leq 1$ г/л), большая часть которых локализована в северо-западной части территории, в то время как на юго-востоке из более сотни опробованных озер их насчитывается всего 6. По средним оценкам при солености 0.2 г/л и pH 7.6 формируются озера Ca-HCO₃ типа со средним значением $\delta^{18}\text{O}$ -7.3 и δD -71.7. С ростом солености и pH вод (среднее $M=0.7$ г/л) и pH (среднее 8.3) образуется Mg-HCO₃ или Na-HCO₃ типы. Па-

раллельно накапливаются и тяжелые изотопы воды (среднее $\delta^{18}\text{O}$ -6.4 ‰ и δD - 66.2 ‰).

Минерализация соленых озер за период исследований достигала 343 г/л (содовое оз. Борзинское), а величина pH воды изменялась от 7.2 до 10.7. В целом в содовом типе озер переход от I подтипа к последующим сопровождается ростом минерализации воды (8→18.4→18.6 г/л) и pH (9.3→9.4→9.5).

Таблица 2. Минерализация, pH и гидроизотопные данные озер региона

M	pH	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$	$\Delta\delta^{18}\text{O}$	f(поD)
г/л	-	‰			-
Соленые озера					
Хлоридный тип Na-Cl, M>1, pH<9, n=10					
66...185 394	74.87 83	44..20 -24	-536...-234 -375	-15...1.1 -0.1	0.12.. 0.75 0.51
Сульфатный тип Na-SO ₄ , M>1, pH<9, n=5					
18.169 56	76.89 84	-87.19 -35	-734...-320 -493	-14..1.1 0	0.19.. 0.55 0.41
Содовый тип III подтип Na-Cl, M>1, pH≤9, n=62					
17.1252 16.1	90.100 95	-131.21 -40	-1080...-264 -536	-09..50 0.8	0.01...0 .63 0.38
Содовый тип II подтип Na-SO ₄ , M>1, pH≤9, n=7					
54.543 21.6	91.97 94	-54.05 -16	-574...-384 -463	0.35 1.4	0.30...0 .41 0.36
Содовый тип I подтип Na-HCO ₃ +CO ₂ , M>1, pH≤9, n=13					
09..807 140	90.97 93	-107..04 -37	-827...-300 -512	-05..24 0.5	0.10.. 0.51 0.37
Пресные озера					
Ca-HCO ₃ тип, M≤1, pH<9, n=12					
01..07 03	73.81 77	-115...-53 -72	-838...-571 -704	-19...0.5 -0.3	-
Mg-HCO ₃ и Na-HCO ₃ типы, M≤1, pH<9, n=10					
01...09 05	74...89 82	-115...- 02 -66	-877...-383 -688	-12...0.7 0.1	-

Широкое варьирование химического состава, значений pH и минерализации озерных вод предполагает существенные вариации их изотопного состава. В целом по выборке по средним оценкам наиболее легкая вода принадлежит пресным озерам ($\delta^{18}\text{O}$ -6.95 и δD - -70.0), а наиболее тяжелая по D (δD - -42.6) – более соленым хлоридным, а по ^{18}O содовым озерам II подтипа. Сложившаяся ситуация не укладывается в схему простого испарения воды и требует детального рассмотрения.

В поверхностных водоемах в результате процессов испарения содержания D и ^{18}O всегда превышают их концентрации в атмосферных

осадках, реках и подземных водах зоны активного водообмена. Отсюда точки, характеризующие зависимость $\delta D - \delta^{18}O$ озерных вод, расположены существенно правее линии тренда метеорных вод. Более того, между типами озер также имеются отличия, выраженные через разные значения коэффициентов уравнения регрессии (рис. 1), указывающие на разную степень влияния процесса испарения на изотопный состав их вод.

С помощью программного обеспечения «Гидрокалькулятор» [13] можно оценить потери на испарение из отдельных бассейнов аридных и семиаридных регионов, зная изотопный состав вод, участвующих в формировании изотопов этого бассейна. Согласно расчетам получается, что в хлоридных озерах в среднем испаряется больший объем воды ($f=0.51$), чем сульфатных ($f=0.41$) и тем более содовых ($f=0.38$) (за конечный результат принят расчет по D). Внутри содового типа отмечается постепенное увеличение величины степени испарения от I к III подтипу ($0.37 \rightarrow 0.38 \rightarrow 0.39$).

Связь степени испарения f и минерализации воды прослеживается исключительно для хлоридных ($R^2=0.9$) и сульфатных ($R^2=0.9$) озер и отсутствует для содовых ($R^2=0.001$), что в очередной раз подтверждает, что в формировании состава последних процесс испарения не является основным. В то же время для всех типов соленых озер прослеживается обратная зависимость f от pH воды ($R^2=0.4$), значение которого определяется преимущественно содержанием TDIC, отсюда согласованность в распределении значений pH и TDIC ($R^2=0.4$).

Анализ $\delta^{18}O$ -TDIC (табл. 3) показал, что его значение изменяется от 30.9 (содовое II подтипа) до 16.4 ‰ (подземные воды).

Более того, установлена связь между $\delta^{18}O$ -H₂O и $\delta^{18}O$ -TDIC ($R^2=0.7$). Эта зависимость указывает на то, что TDIC по кислороду в значительной степени наследуют изотопный состав воды. Но кислород TDIC существенно тяжелее кислорода H₂O, т.к. при взаимодействии ее с CO₂ происходит фракционирование кислорода с переходом тяжелого изотопа в углекислотные ионы. Следовательно, сама вода при этом по кислороду становится более легкой, что наглядно представлено обратной зависимостью ($R^2 = 0.5$) между $\delta^{18}O$ -TDIC и $\delta^{18}O$ -H₂O по оз. Доронинское, опробование которого проводилось многократно (рис. 2).

Коэффициент фракционирования для кислорода в системе «H₂O→TDIC» варьирует в диапазоне $1.023 \leq K \leq 1.043$, по средним оценкам равен 1.029.

$\delta^{18}O$ горных пород водосборов, донных осадков и бактериальных матов

Помимо воды изучался изотопный состав прибрежных пород и донных отложений. В материале приводятся данные, характеризующие изотопный состав минералов в целом района локализации озер. В горных породах прибрежной зоны озер наиболее легкий кислород определен в оливиновом метадолерите (6.7-6.8 ‰). Метагидробазальты имеют близкие соотношения $\delta^{18}O$ с метабазами (8.0 до 8.6 ‰). Изотопно-тяжелее кислород пород, состоящих преимущественно из мрамора и кварца (12.5 ‰). Относительно высокое значение $\delta^{18}O$ (14.2-15.2 ‰) приходится на сланцевидный кварцит, полимиктовый песчаник и метаморфизованный пепловый туф с включениями кварца.

Рис. 2. Связь $\delta^{18}O$ -H₂O с $\delta^{18}O$ -TDIC

Таблица 3. Значения соотношения $\delta^{13}C_{PDB}$ и $\delta^{18}O_{VSMOW}$ (‰) TDIC озер

$\delta^{13}C_{PDB}$	$\delta^{18}O_{VSMOW}$
Na-Cl, M>1, pH<9, n=14	
-12.5...0.8	25.8...28.7
-6.3	27.0
Na-SO ₄ , M>1, pH<9, n=5	
-7.1...-4.5	26.1...27.4
-6.1	26.9
Na-Cl, M>1, pH<9, n=62	
-15.8...-5.1	16.9...31.9
-2.7	25.7
Na-SO ₄ , M>1, pH<9, n=7	
-12.0...-3.5	20.8...30.9
-2.8	26.3
Na-HCO ₃ +CO ₂ , M>1, pH<9, n=13	
-8.1...-1.1	21.9...39.9
-2.2	26.9
Ca-HCO ₃ , M<1, pH<9, n=12	
-14.8...-0.6	22.5...25.9
-6.7	24.4
Mg-HCO ₃ и Na-HCO ₃ , M<1, pH<9, n=10	
-11.3...-2.9	21.4...29.2
-6.5	26.0

Минеральный состав донных отложений озер представлен преимущественно разными соотношениями полевых шпатов (плагиоклазы и КПШ) и кварца с примесью минералов смектит-каолинит-гидрослюдного состава, карбонатов (чаще кальцит и доломит). В пресных озерах зачастую отсутствует карбонатный матери-

ал. Более весомая доля глинистого и карбонатного материала определена в содовых озерах (Borzenko and Shvartsev, 2019).

Значение $\delta^{18}\text{O}$ алюмосиликатной фракции донных осадков существенно отличается от такового в прибрежной части озер. Наиболее изотопно-легкий кислород (4.9 ‰) определен в алюмосиликатной фракции осадка сульфатного оз. Хараганаш, а наиболее тяжелый (15.7 ‰) – в содовом наиболее щелочном (pH=9.7) оз. Хужарное.

В карбонатной фракции ТИС донных осадков, в состав которых входят чаще кальцит CaCO_3 и доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, в единичных случаях гейлоссит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, трона $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ и сода Na_2CO_3 , значение $\delta^{18}\text{O}$ меняется от 23.1 в кальците до 40 ‰ в смеси соды и троны. В гейлоссите, обнаруженном в отложениях оз. Доронинское, значение $\delta^{18}\text{O}$ равно 34.3 ‰. Для доломита оно изменяется от 27.6 до 29.9 ‰.

Очевидно, что по большинству изученных озер различие в значениях изотопных соотношений $\delta^{18}\text{O}$ -ТИС определяется преимущественно долей присутствующих в донных отложениях кальцита и доломита. Как и в целом зависит от количества присутствующих минералов, т.е., чем больше доля аутигенной глинистой и карбонатной составляющей и меньше доля обломочного кварца и полевого шпата, тем изотопно-тяжелее по кислороду донные осадки. В целом алюмосиликатная фракция донных осадков по ^{18}O изотопно-тяжелее воды в среднем на 19 ‰ ($1.010 \leq K \leq 1.029$), а карбонаты на 32 ‰ ($1.023 \leq K \leq 1.045$).

В общей массе бак. матов значение изотопных соотношений $\delta^{18}\text{O}$ -ВОС варьируют от 14.8 до 29.8 ‰ при среднем значении 25.4 ‰. Среднее значение коэффициента фракционирования кислорода в системе « H_2O –ВОС» равно 1.031, с накоплением ^{18}O в последних. В сопоставимых количествах ^{18}O присутствует в ТДИС и ТИС донных осадков, в то же время в области повышенных значений $\delta^{18}\text{O}$ маты могут накапливать тяжелый изотоп в больших количествах. Вероятно, тяжелый изотоп кислорода в матах наследуется не только из HCO_3^- и CO_3^{2-} , но также из SO_4^{2-} при наличии в озере сульфатредукции, т.к. в данном случае органическое вещество окисляется кислородом SO_4^{2-} .

Бактериальное восстановление сульфатов активно протекает и в бакт. матах, и в донных отложениях, и в водной толще 84 % исследованных озер. Скорость сульфатредукции в матах, населенных преимущественно анаэробными бактериями серного цикла изменяется от 1.3 до 12 мг S/л в день⁻¹. В илах интенсивность сульфатредукции в среднем составляет 69 мгS/ кг сут. [4]

$\delta^{13}\text{C}$ -ТДИС, $\delta^{13}\text{C}$ -ТИС и $\delta^{13}\text{C}$ -ВОС

Помимо кислорода нами изучался $\delta^{13}\text{C}$ ТДИС и осаждаемых в донные осадки ТИС, а также бактериальных матов ВОС. Оказалось, что $\delta^{13}\text{C}$ -ТДИС озерной воды заметно обедненны ^{13}C по отношению к значениям $\delta^{13}\text{C}$ -ТДИС, соответствующим изотопному равновесию с атмосферным CO_2 . При величине $\delta^{13}\text{C}$ в атмосферном CO_2 от –5 до –8 ‰ (среднее –7 ‰ [1]) и коэффициентах фракционирования в системах $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ и $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ 1.014 и 1.012, соответственно, по [1], равновесные отношения $\delta^{13}\text{C}$ растворенных карбонатов должны находиться в интервале 4.0–9.0 ‰. По нашей выборке они не превышали 6.4 ‰ и в большинстве случаев имели отрицательные значения. Несмотря на высокую дисперсию, прослеживается связь значения $\delta^{13}\text{C}$ с содержанием в водах ТДИС, между ними существует линейная зависимость ($R^2=0.5$). При суммарном содержании $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} > 1$ г/л по $\delta^{13}\text{C}$ -ТДИС становятся аналогичными морским. При этом, наиболее легкий углерод относится к хлоридным озерам, а наиболее тяжелый концентрируется в содовых озерах.

Измеренное значение $\delta^{13}\text{C}$ -ТИС донных осадков рассматриваемых озер варьирует от –8.8 до 0.6 при среднем –3.1 ‰. Изотопно-легче углерод ВОС, значение $\delta^{13}\text{C}$ которого изменяется от –16.6 (оз. Мал. Якши) до –0.9 (оз. Ару-Торум) при среднем –5.3 ‰. Широкий диапазон варьирования значений $\delta^{13}\text{C}$ -ВОС отражает изотопный состав как первичных продуцентов, так и его потребителей. По всей выборке проявляется согласованность в распределении $\delta^{13}\text{C}$ -ТДИС с $\delta^{13}\text{C}$ -ТИС и $\delta^{13}\text{C}$ -ВОС ($R^2>0.5$) с утяжелением двух последних (коэффициент фракционирования 1.002). Такое положение объясняется генетической связью CO_2 с метаном CH_4 . Интенсивность метаногенеза в донных отложениях исследуемых озер варьирует от 0.2 до 140 мкл CH_4 /кг [4].

Широкое варьирование значений $\delta^{13}\text{C}$ -ВОС объясняется следующим образом: поднимаясь из донного ила CH_4 и CO_2 в более богатые кислородом воды, окисляются до HCO_3^- и CO_3^{2-} и совместно выпадают в осадок в виде карбонатов, поэтому несмотря на разделение изотопов в системе CH_4 - CO_2 , средний изотопный состав карбонатов близок к изотопному составу органического вещества.

Соотношения значений обоих изотопов $\delta^{13}\text{C}$ - и $\delta^{18}\text{O}$ -ТИС по озерам сильно варьируют, хотя отбор проб производился в одно время (лето), за исключением оз. Доронинское. Более того, между ними в содовых озерах существует линейная зависимость ($R^2=0.5$). Такое распределение изотопов ТИС возможно в случае, когда карбонаты выпадают в осадок из водоемов с

относительно длительным временем пребывания (Talbot, 1990).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное исследование показывает, что природа формирования изотопного состава подземных вод определяется преимущественно степенью их взаимодействия с вмещающими алюмосиликатными породами, растворение которых протекает по механизму гидролиза [3].
$$\text{MeAlSiO}_n + \text{H}_2\text{O} = \text{Me}^{n+} + \text{OH}^- + [\text{Si}(\text{OH})_{0-4}] + [\text{Al}^o(\text{OH})_6]_n^{3-}. \quad (1)$$

Свидетельством тому является существенно возросшая величина pH, солёности, содержания Si, Na, Mg, HCO_3^- многих микроэлементов (Borzenko and Shvartsev, 2019), а также синхронное обогащение воды ^{18}O , по мере уменьшения дебита родников (от 2.5 до 0.002 л/с).

В рассматриваемом случае с самого начала отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в растворяемой алюмосиликатной породе было выше, чем для атмосферных осадков, которые попадая в породу, растворяют ее, в результате вода обогащается тяжёлым изотопом кислорода.

Из приведенной выше реакции следует, что чем интенсивнее идет растворение, тем выше концентрации OH^- , в присутствии биогенной CO_2 образуется HCO_3^- , а в дальнейшем и CO_3^{2-} по реакции:

с фракционированием изотопов кислорода, которое приведет к обогащению ^{18}O TDIC и обеднению H_2O .

При достижении равновесия подземной воды с кальцитом, последний будет наследовать изотопный состав карбонатных ионов. В то же время образование кальцита приведет к смене Ca-HCO_3 на Mg-HCO_3 , а при достижении равновесия с доломитом далее на Na-HCO_3 , который отличается уже большей величиной солёности, pH вод, содержанием Na^+ и HCO_3^- и более тяжёлым изотопным составом воды и, соответственно, кислородом карбонатов. Для этих типов вод характерно насыщение не только каолинитом и иллитом, но к ним добавляются монтмориллониты различного состава (Mt-Ca, Mt-Na, Mt-K). В то же время равновесие воды с исходными первичными минералами преимущественно основного состава (анортит, форстерит, фаялит и др.) так и не достигается, поэтому они будут растворяться и являться источником химических элементов и тяжёлых изотопов воды.

Попадая в озера, атмосферные, подземные и речные воды оказываются в условиях, где степень испарения их возрастает, что сопровождается концентрированием в них многих химиче-

ских элементов и тяжёлых изотопов воды. Получается, если растворяемые водой первичные породы имеют $\delta^{18}\text{O}$ 6-10 ‰, то образуемые ими аутигенные алюмосиликаты, гидроксиды, карбонаты и др. минеральные образования имеют уже более высокие значения (10-30 ‰), одновременно изотопно-тяжелее становится и вода. Согласно данным [11 и др.] при образовании глинистых минералов в процессе гидролиза горных пород с участием метеорных вод, например, каолинита и смектита, при нормальных условиях эти минералы обогащены ^{18}O на 27 ‰ и обеднены D на 30 ‰ по сравнению с водой, участвующей в их образовании. Карбонаты обогащены ^{18}O на 20-30 ‰. Кристаллизация гипса ведет к его утяжелению ^{18}O на 4 ‰ и обеднению D на 15 ‰ [9].

На возможность разделения изотопов в результате взаимодействия воды с горной породой указывает утяжеление вод по водороду за счет перехода H^+ во вторичные минералы как более легкого изотопа за счет изотопного кинетического эффекта. По данным [10] выпадение гейлюссита приводит к обогащению жидкой фазы дейтерием на 15 ‰. Этими авторами доказано также, что обогащается вода D и в случае кристаллизации соды и гидрогалита. Существенное влияние на фракционирование водорода могут оказывать и бактериальные процессы путем избирательного поглощения микроорганизмами протия (Ферронский, Поляков, 2009). По нашим данным $\sum \text{мас. \% глины} + \text{мас. \% карбонаты донных осадков}$ изменяется от 33 до 5 ‰ с максимумом для содовых озер II подтипа и минимумом для сульфатных. Понятно, что для образования такого количества вторичных минералов потребуется растворить «большой объем» горной породы. В свою очередь, содержание ^{18}O в воде увеличится тем больше, чем больше отношение между значением $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O-MeAlSiO}_n$ (реакция 1).

Возможность трансформации изотопного состава вод в результате растворения алюмосиликатов подтверждается наличием «кислородного сдвига» $\Delta\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$, величина которого вычислена по разности между $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ измеренными и рассчитанными значениями, исходя из уравнения местной линии испарения LEL. По средним оценкам в содовых озерах значение $\Delta\delta^{18}\text{O}$ равно 0.8 ‰, в сульфатных и хлоридных - 0.1 и 0, в пресных озерах и реках -0.3 и -0.4 соответственно. Несмотря на разброс точек, в целом имеет место согласованность в распределении значений $\Delta\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ и pH с величиной аппроксимации по всей выборке $R^2 = 0.3$, усиливающийся с ростом pH вод в содовых озерах I подтипа (рис. 3).

Рис. 3. Связь pH с $\Delta\delta^{18}\text{O}$ в выделенных типах природных вод

Такая связь косвенно указывает на возможность фракционирования кислорода воды за счет ее разложения в результате реакций гидролиза алюмосиликатов, одним из продуктов которых является OH^- .

Что касается углерода, то вариации изотопных соотношений будут определяться внутриводоемными процессами, протекающими в озерах. В хлоридных и сульфатных озерах основная масса растворенных карбонатов высажена в донные осадки, поэтому доля углерода растворенных карбонатов, образующегося за счет деструкции продуцируемого органического углерода, в общей сумме их выше, чем в содовых. Поскольку на терминальных этапах деструкции не весь восстановленный (органический) углерод минерализуется, переходит в окисленную карбонатную форму, часть его захороняется в донных осадках, то многократно повторяющиеся годовые циклы в конечном счете приводят к уменьшению доли формирующихся за счет «первичного» биогенного CO_2 карбонатных компонентов, поэтому изотопный состав углерода по мере накопления карбонатов утяжеляется, что наблюдается в случае содовых озер.

Очевидно, что взаимодействие в системе «вода – порода – газ» сопровождается направленной трансформацией ее изотопного состава и зависит от степени протекания различных реакций гидролиза алюмосиликатов, образования вторичной фазы и микробиологических внутриводоемных процессов.

ВЫВОДЫ

Наши исследования показывают, что в озерах идет не только процесс испарения воды, но и продолжается взаимодействие с горными породами. Однако степень такого взаимодействия для каждого типа озер разная. При этом испарение для содовых озер хоть и имеет место быть, но масштаб его по сравнению с хлоридными и сульфатными типами меньше, особенно на начальных стадиях осолонения водоема. По-

лучается, если испарение невелико, а значение pH вод и содержание карбонатных ионов в озере растет, соответственно накапливается ^{18}O за счет взаимодействия воды с породой. Такая картина прослеживается для содовых озер. Напротив, формирование хлоридных и сульфатных озер происходит в условиях относительно слабого водообмена, т.е. в озерах с высокой степенью испарения воды. Степень взаимодействия таких вод с алюмосиликатами относительно небольшая.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. – М.: Недра, 1968. – 226 с.
2. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Алдано-Забайкальская. Лист М-49 – Петровск-Забайкальский. Объяснительная записка / С.Н. Пехтерев [и др.]; науч. ред. В.В. Старченко. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2012. – 438 с.
3. Келлер У.Д. Геохимия литогенеза. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 85-197.
4. Солоноватые и соленые озера Забайкалья: гидрохимия, биология / Отв. ред. Б.Б. Намсараев. – Улан-Удэ: Изд-во Бурятск. гос. ун-та, 2009. – 340 с.
5. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли. М.: Науч. мир, 2009. – 632 с.
6. Borzenko S.V., Shvartsev S.L. Chemical composition of salt lakes in East Transbaikalia (Russia) // Appl. Geochem. – 2019. – V. 103. – P. 72-84.
7. Clark I., Fritz P., Environmental isotopes in hydrogeology. CRC Press, Boca Raton, 1997. – 328 p.
8. Craig H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters // Science. – 1961. – V. 133, – P. 1702-1703.
9. Fontes J. Ch., Gonfiantini R. Component isotopique au cours de l'évaporation de deux bassins sahariens // Earth and Planet. Sci. Lett. – 1967– V. 3. – P. 58-266.
10. Matsuo S., Kuroda Y., Suzuoki T. et al. Mantle water based on the hydrogen isotope ratios of hydrous silicates in the mantle // Geol. Surv. Open-file Rep. – 1978. – V. 701. – P. 278-280.
11. Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales // Ibid. – 1970. – V. 34. – P. 43-63.
12. Sharp Z.D. A laser-based microanalytical method for the *in situ* determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1990. – V. 54. – P. 1353–1357.
13. Skrzypek G., Mydlowski A., Dogramaci S., Hedley P., Gibsons J.J., Grierson P.F. Estimation of evaporative loss based on the stable isotope composition of water using Hydrocalculator // Journal of Hydrology. – 2015. – V. 523. – P. 781-789
14. Talbot M.R. A review of the palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotope ratios in primary lacustrine carbonates // Chemical Geology (Isotope Geoscience Section). – 1990. – V. 80. – P. 261-279.