

УДК 546.16:550.42(571.55)

МЕРОМИКСИЯ ОЗЕРА ДОРОНИНСКОЕ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)**Борзенко С.В., Замана Л.В., Носкова Е.В.***ФГБУН «Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения РАН»,
Чита, e-mail: svb_64@mail.ru*

Рассмотрено распределение основных физико-химических показателей в водной толще меромиктического содового озера Доронинское в сезонном и межгодовом разрезах. Установлено, что ежегодно повторяющийся процесс таяния льда приводит к возникновению стратификации вод по солености. на вертикальную неоднородность большое влияние оказывают биохимические процессы и минералообразование, протекающие в водной толще озера и зависящие от суровости зимы и толщины снежного покрова на озере. В годы с круглогодичной сульфатредукцией существенно увеличиваются содержания растворенных карбонатов и минерализация воды. В относительно суровые бесснежные зимы фиксируется выравнивание температуры и солености по всему водному столбу, но неравномерное распределение сероводорода и значений Eh указывает на то, что перемешивание водных масс не происходит.

Ключевые слова: меромиксия, сероводород, сульфатредукция, минералообразование, климат**MEROMIXIS OF THE LAKE DORONINSKOYE (EASTERN TRANSBAIKALIA)****Borzenko SV., Zamana L.V., Noskova E.V.***Institute of Natural Resources, Cryology and Ecology SB RAS, Chita, e-mail: svb_64@mail.ru*

Distributions of the main physico-chemical parameters of the water column meromictic soda lake Doroninskoye have been analyzed in seasonal and interannual sections. It is established that annually recurring process of melting ice leads to stratification of the water salinity. Biochemical processes and mineralization occurring in the water column of the lake strongly are influenced on the vertical inhomogeneity of the water column and depend on the severity of winter and the thickness of snow cover on the lake. Significantly increase the content of dissolved carbonates and water salinity in years with year-round microbial sulfate reduction. In the relatively cold winters without snow is fixed alignment at the temperature and salinity throughout the water column, but the uneven distribution of hydrogen sulfide and Eh values indicates that the mixing of water masses doesn't occur.

Keywords: meromixis, hydrogen, microbial sulfate reduction, mineralization, climate

В настоящее время к меромиктическим (расслоенным по физико-химическим параметрам воды) озерам приковано повышенное внимание специалистов разных направлений [3, 5 и др.]. для физиологов и биологов представляет интерес природа адаптации гидробионтов к стрессам при изменчивости среды, светового воздействия и кислородного дефицита. для палеонтологов важна зависимость происхождения и эволюции меромиктических озера от климатических изменений, т.к. даже небольшие колебания в соотношении атмосферных осадков и испарения существенно сказываются на составе донных осадков. Познание этих зависимостей может использоваться для оценки состояния экосистемы озера как в прошлом, так и в будущем. Наконец, в изучении меромиксии соленых озера существует ряд взаимосвязанных геологических, гидрохимических и гидрологических проблем [11]. Выявление ведущих факторов и механизмов формирования гидрохимической стратификации озера Доронинское, единственного известного в Восточной Сибири меромиктического содового водоема, было целью изложенных в данной статье исследований.

Материалы и методы исследования

Химико-аналитические измерения водных проб выполнены по общепринятым методикам [7]. Концентрации кальция и магния определялись методом атомной абсорбции в закисно-ацетиленовом пламени на спектрофотометре SOLAAR 6M. для определения натрия и калия использован пламенно-эмиссионный метод. Потенциометрически с применением ионселективных электродов находились pH, Eh, Cl⁻. Титрование применялось для определения содержания CO₃⁻ и HCO₃⁻. Сульфат-ион анализировался турбидиметрическим методом в виде сернокислого бария. Сероводород после перевода его в сульфидную форму находили по [2] с фотометрическим (микроколичество) или йодометрическим (макроколичество) окончаниями. Показатели погрешности измерений концентраций компонентов соответствовали международным требованиям [4]. Гидрогенные осадки из седиментационных ловушек исследованы в Институте земной коры СО РАН методом порошковой дифракции на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия). для определения фазового состава использовали программу EVA (Bruker Diffrac Plus, PDF-2).

Изучение минеральных равновесий в системе «вода-порода» проведено путем самостоятельных расчетов по справочным данным [6]. В основу расчетов положены принципы химической термодинамики, позволяющие оценивать степень равновесности вод с различными вторичными образованиями и определить способность вод растворять и формировать различные минералы.

В статье используются термины, широко применяемые в лимнологии: верхний слой воды, соприкаса-

ющийся с атмосферой, называется миксолимнионом, пограничная зона, в которой наиболее интенсивно протекают окислительно-восстановительные реакции поливалентных элементов, – хемоклином и нижний относительно изолированный слой – монимолимнионом [9].

Озеро Доронинское – известный в литературных источниках содовый меромиктический водоем, расположенный в Восточном Забайкалье в 150 км к юго-западу от г. Читы в днище Читино-Ингодинской межгорной впадины. Водоем бессточный с площадью акватории около 5 км² и глубиной до 5.4 м. Сезонные колебания уровня озера незначительны и определяются в основном сезонным ходом атмосферных осадков. Максимальный уровень зеркала вод отмечается обычно во второй половине лета после максимума осадков в июле-августе. по классификации О.А. Алекина вода озера относится к карбонатному классу, группе натрия, первому типу. Усредненный химический состав ее при общей солености 28.2 г/л в %-эквивалентном отношении выражается формулой (НСО₃- + СО₃2-) 70 Cl- 29 Na+ 98. Относительно высокая соленость озерных вод обусловлена преимущественно испарительным концентрированием в условиях засушливого климата. Величина рН изменяется в пределах 9.6-10.5 единиц. Донные осадки, максимальная мощность которых составляет 7.6 м, представлены в основном глинами, песками и илами с примесью гидросульфидов железа и карбонатов доломит-анкеритовой группы [10].

Результаты исследования и их обсуждение

Еще в начале 20-столетия первые исследователи оз. Доронинского отметили существование нескольких слоев воды, отличающихся по температуре и солености [8]. Объяснения тому находили в том, что стекающие в озеро воды менее минерализованные, а, следовательно, имеют меньший удельный вес по сравнению с озерной водой, поэтому распределяются по ее поверхности. на период наших исследований также прослеживалась общая закономерность в распределении температуры и солености по всей водной толще, которая обнаруживалась в совмещении положений термоклинов

(изменение температуры воды по водному столбу более чем на 1 °С) и пиков минерализации как в сезон открытой воды, так и в отдельные годы в период ледоставов.

Как правило, в пресных водоемах вода поверхностных и придонных слоев перемешивается перед образованием льда и ко времени его разрушения. В оз. Доронинское осенью полное конвекционное перемешивание не происходит по причине того, что соленость верхних слоев, несмотря на более низкую температуру, остается меньше солености слоев придонных. Разрушение ледяного покрова (конец апреля) приводит к быстрому прогреванию воды. Конвекционными потоками постепенно захватываются все более мощный слой воды, тем не менее, наличие температурного и концентрационного порогов в толще воды свидетельствуют о четко выраженной в это время года стратификации, и даже действия сильного ветра не способствует полному перемешиванию водных масс.

На основе анализа физико-химических показателей установлено, что мощность миксолимниона, минерализация его вод, положение хемоклина и, как следствие, меромиктическая устойчивость значительно изменяются как в сезонном разрезе, так и межгодовом. по сезонам наиболее четко меромиксия проявляется в начале лета, когда верхняя зона миксолимниона опресняется за счет разбавления воды растаявшим льдом, соленость которого в среднем составляет 4 г/л при его мощности 1.1 м, а также за счет поступления в озеро пресных дождевых и подземных вод, разгружающихся преимущественно вдоль береговой линии озера. К осени наблюдается рост минерализации в обеих зонах до минимального разрыва или выравнивания ее в поверхностном слое на конец ледоставного периода (рис. 1).

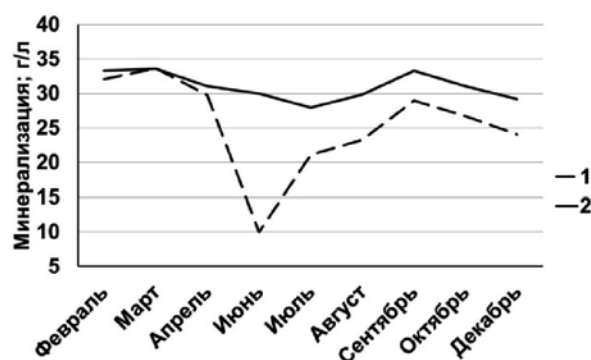


Рис. 1. Распределения усредненных значений минерализации поверхностного (1) и придонного (2) слоев в годичном разрезе (данные с 2003 по 2014 г.)

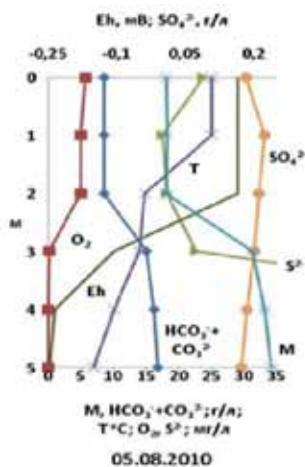
В период открытой воды меромиксия характеризуется градиентами солености и температуры, а также четко выраженным хемоклином, находящимся на глубинах между 3 и 4.5 м (рис. 2а). С прогреванием воды на фоне повышения бактериальной активности главным образом в анаэробной зоне монимолимниона активно развивается сульфатредуцирующая микрофлора, использующая кислород сульфатов для окисления органического вещества. Конечным продуктом жизнедеятельности этих бактерий являются сероводород и углекислый газ, диссоциирующие в щелочных условиях озерной воды с образованием преимущественно гидросульфидов, гидрокарбонатов HCO_3^- и карбонатов CO_3^{2-} . Поэтому в зоне хемоклина отмечается рост содержания карбонатного комплекса и восстановленной серы S^{2-} , снижение содержания сульфат-ионов SO_4^{2-} , растворенного кислорода O_2 и величины окислительно-восстановительного потенциала Eh. Такая зависимость отвечает классической схеме распределения этих показателей в меромиктических

озерах с наличием активного процесса сульфатредукции не только в донных отложениях, но и в водной толще монимолимниона.

В периоды бактериальной активности стабильность хемоклина поддерживается определенным составом и массой населяющих водоем биоценозов, являющихся активными биогеохимическими агентами круговорота в озере не только серы, но и углерода. При средней скорости сульфатредукции (28 мг S/л сут.), протекающей в поверхностном слое донных осадков центральной части озера, за счет этого процесса гипотетически в сутки должно образоваться около 41 мг/л CO_2 , что в пересчете на гидрокарбонаты HCO_3^- составляет 57 мг/л. Фактический прирост по карбонатам в зоне монимолимниона к осени составляет в среднем 0.8 г/л.

Взаимосвязь бактериального восстановления сульфатов и образования карбонатов подтверждается согласованным распределением содержаний ^{13}C и восстановленной серы (S^{2-}), а также восстановленной серы и карбонатов в толще воды (рис. 2).

а



б

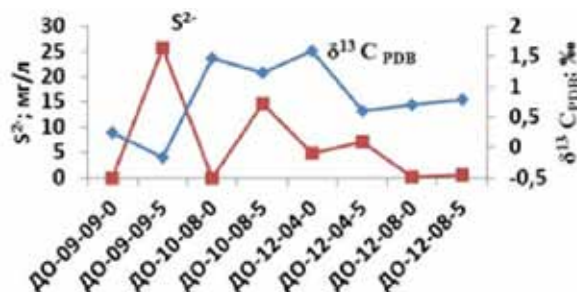


Рис. 2. Распределения основных физико-химических показателей в толще воды оз. Доронинское в один из сроков опробования (а), содержаний восстановленной серы (S^{2-}) и $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ в поверхностном слое и хемоклине в разные периоды опробования (б). В номерах проб: ДО – оз. Доронинское, –09 – 2009 г., –09 – сентябрь, –0 – поверхностный слой; ДО-09-09-5: 5 – зона хемоклина, остальное то же)

Многолетние наблюдения показали, что устойчивость меромиксии в ледостав определяется суровостью зимы и количеством атмосферных осадков (снег) (рис. 3), влияющих на температуру придонного слоя воды и, как следствие, на внутриводоемные абиогенные и биогенные процессы.

сохраняются концентрационные и температурные разности. Положение границы хемоклина в этот период во многом определяется температурой мнимомлимниона. Между температурой мнимомлимниона и содержаниями сероводорода коэффициент парной корреляции равен 0.56 (выборка 30 проб).

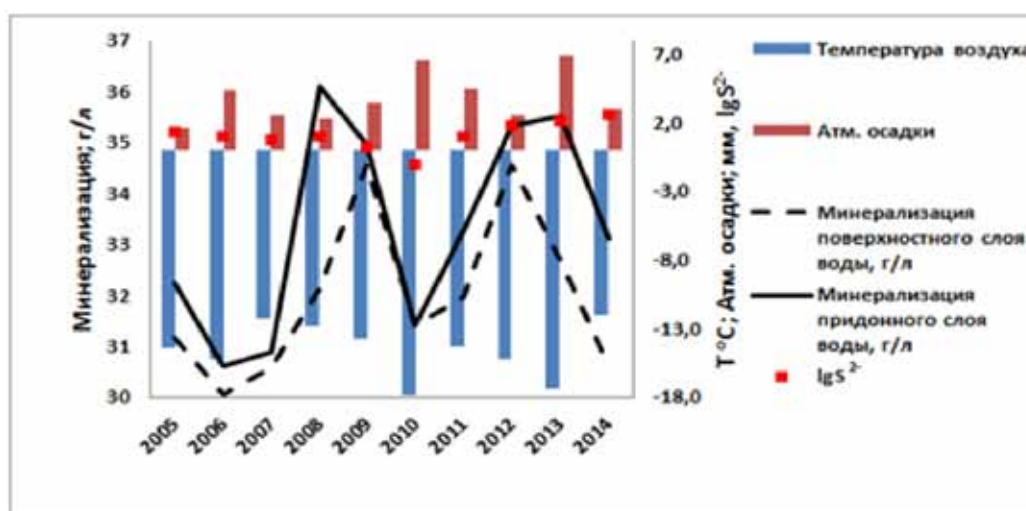


Рис. 3. Влияние температуры и количества осадков на меромиксию озера Доронинское (на графике даны значения температуры и количества осадков с ноября по апрель каждого года, минерализация воды и содержания сероводорода в придонном слое на конец периода формирования льда)

В суровые бесснежные зимы уже к февралю по всей водной толще устанавливается гомотермия с отрицательной температурой воды, выравнивается минерализация, в мнимомлимнионе существенно снижаются концентрации сероводорода (до 0.092 мг/л), соответственно увеличиваются значения Eh (до -0.023 мВ) (рис. 4а). на момент разрушения льда вся водная толща кратковременно становится анаэробной, поэтому сероводород из донных осадков свободно диффундирует в вышележащие слои, и процессы его окисления протекают уже в подледном слое (рис. 4б). С появлением трещин на льду происходит интенсивное насыщение поверхностного слоя воды кислородом с одновременным окислением сероводорода. Со временем постепенно мощность кислородного опресненного слоя увеличивается до глубин 3–4.5 м, на этих глубинах стабилизируется положение всех градиентов.

В относительно снежные и теплые зимы до конца ледостава по всему водному столбу

Положительные температуры способствуют высокой активности бактериальных процессов, в том числе и сульфатредукции. Содержания сероводорода на протяжении всего ледостава в мнимомлимнионе остаются относительно высокими, достигая иногда 370 мг/л (рис. 4в). Наличие активного процесса сульфатредукции в зоне хемоклина в период ледостава подтверждается существенным изотопным эффектом, при котором сульфаты обогащаются тяжелым изотопом ³⁴S (до 28.2‰), а сероводород – легким (до -7.4‰). К концу ледостава активное потребление кислорода биотой приводит, так же как и в случае с холодной бесснежной зимой, к полному его исчерпанию в водах миксолимниона и способствует развитию здесь организмов с анаэробным дыханием. В результате повсеместно, но с разными скоростями [1] формируются вторичные продукты их метаболизма, сероводород и углекислый газ. В такие периоды прирост по карбонатам в зоне в мнимомлимниона достигает максимальных значений (до 2 г/л).

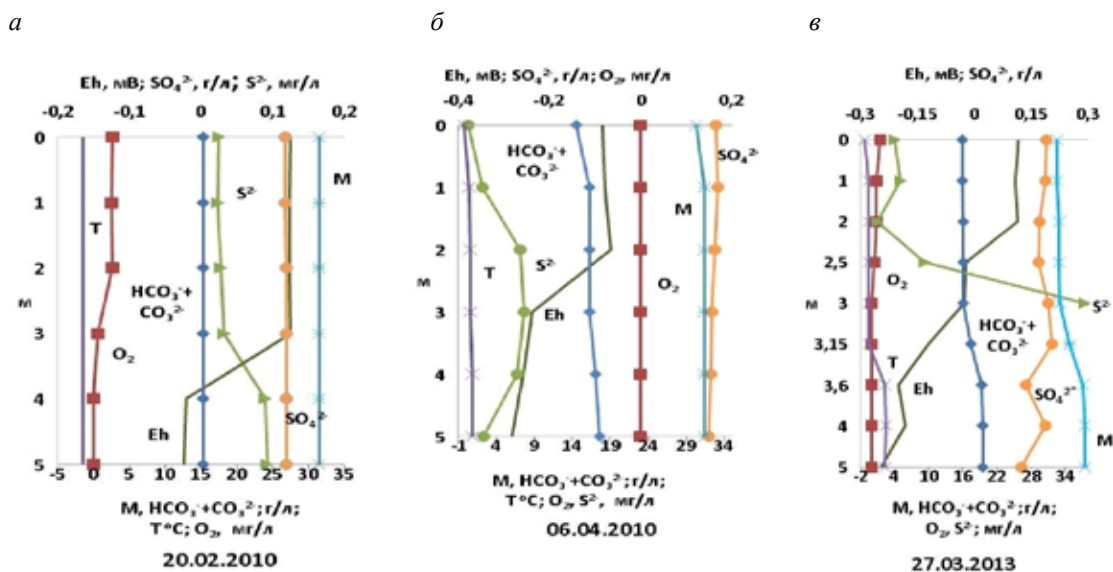


Рис. 4. Распределения минерализации (M), температуры ($T^{\circ}\text{C}$), окислительно-восстановительного потенциала (Eh), содержаний растворенного кислорода (O_2), сероводорода (S^2), карбонатного комплекса ($HCO_3^- + CO_3^{2-}$) и сульфатов (SO_4^{2-}) по глубине оз. Доронинское в периоды ледостава

Второй важный фактор, оказывающий влияние на меромиксию в подледный период, это гидрогенное минералообразование. Термодинамический расчет показал насыщение вод миксолимниона кальцитом $CaCO_3$ (рис. 5а). Достоверность расчетов подтвердилась данными рентгенофазного и химического анализа гидрогенного осадка, собранного в седиментационную ловушку в подледный период 2013 г., который показал, что в зоне криопегов (температура воды минус 0.6–1.1 $^{\circ}\text{C}$) образуются преимуще-

ственно кальцит (61.7%) и моногидрокальцит (16.5%).

Снижение минерализации воды к периоду ледостава можно объяснить интенсивным образованием в осенний период гейлюссита, обнаруженного в донных осадках озера [9] (рис. 1). По расчетам в сезонной динамике равновесий воды с гейлюсситом (рис. 5б) изменения характерны в большей степени для зоны миксолимниона в связи с изменяющимися температурными и гидрологическими условиями озера.

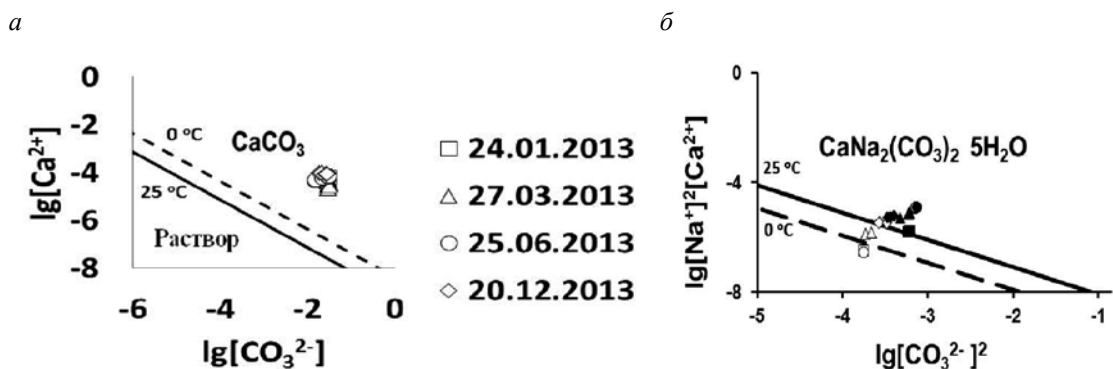


Рис. 5. Положение фигуративных точек состава вод по отношению к линии насыщения по кальциту $CaCO_3$ (а), по гейлюсситу $CaNa_2(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (б) (темные фигуры относятся к миксолимниону)

Закключение

Установлено, что ежегодно повторяющийся процесс таяния льда приводит к возникновению стратификации вод по солености. Из-за значительного различия солености опресненного и нижележащего слоев воды до установления термической стратификации происходит только небольшое увеличение толщины верхнего перемешиваемого слоя. С прогреванием воды и активизацией бактериальных процессов меняется структура продукционно-деструкционного процессов в пользу бактериальной редукции сульфатов [1]. В результате зона мониомлимниона дополнительно обогащается продуктами метаболизма организмов и тем самым оказывает непосредственное влияние на вертикальную неоднородность в распределении основных физико-химических показателей водной толщи озера. В период ледостава интенсивность микробиологических процессов зависит от суровости и снежности зим, влияющих на температуру мониомлимниона. Изменение температуры в толще воды заметно влияет и на минеральные равновесия водной толщи. В миксолимнионе в ледостав отмечается пересыщенность вод кальцитом. В период открытой воды здесь активно формируется гейлуссит.

Очевидно, что из-за существенных различий температуры, солености и концентраций основных химических компонентов в толще воды оз. Доронинское диффузионные и конвекционные процессы протекают медленно и не приводят к разрушению мониомлимниона. Несмотря на то, что в отдельные периоды ледостава устойчивость мониомлимниона минимальна, полного перемешивания водных масс не происходит, подтверждением чему является наличие и распределение сероводорода в водной

толще, надежно подтверждаемое отрицательными значениями окислительно-восстановительного потенциала.

Исследования выполнены при поддержке междисциплинарного проекта СО РАН № 56 «Прогнозное моделирование и междисциплинарные комплексные исследования многолетней динамики состояния экосистем меромиктических озер Сибири».

Список литературы

1. Борзенко С.В., Замана Л.В., Бурюхаев С.П. Изотопный состав растворенных карбонатов как отражение абиогенных и биогенных процессов, протекающих в водной толще озера Доронинское // Развитие жизни в процессе абиотических изменений на Земле. – 2014. – № 3. – С. 319–323.
2. Волков И.И., Жабина Н.Н. Метод определения содержания серы в морской воде // Океанология. – 1990. – Т.90. – № 5. – С. 778–782.
3. Горленко В.М., Бурюхаев С.П., Матюгина Е.Б., Борзенко С.В., Намсараев З. Б., Брянцева И.А., Болдарева Е.Н., Сорокин Д.Ю., Намсараев Б.Б. Микробные сообщества стратифицированного содового озера Доронинское (Забайкалье) // Микробиология. – 2010. – Т. 79. – № 3. – С. 410–421.
4. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование точности на практике.
5. Зыков В.В., Рогозин Д.Ю., Калугин И.А., Дарьин А.В., Дегерменджи А.Г. Каротиноиды в донных отложениях озера Шира как палеоиндикатор для реконструкции состояний озера (Россия, Хакасия) // Сибирский экологический журнал. – 2012. – Т.19. – №4. – С. 585–595.
6. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). – М.: Атомиздат. – 1971. – 240 с.
7. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов / Под ред. А.П. Шицковой. – М.: Медицина. – 1990. – 400 с.
8. Франк-Каменецкий А.Г. Доронинское содовое озеро в Забайкалье // Известия Биолого-географического научно-исследовательского института при государственном Иркутском университете. – 1924. – Т. 1. Вып. IV. – 48 с.
9. Хатчинсон Д. Лимнология. – М.: Прогресс. – 1965. – 590 с.
10. Юргенсон Г.А., Серебренникова Н.В., Котова Е.Н. Гейлуссит Доронинское содового озера, Восточное Забайкалье, Россия // Литосфера. – 2011. – № 2. – С. 128–134.
11. Eckstein Y. Physicochemical limnology and geology of a meromictic pond on the Red Sea shore // Limnology and Oceanography. – 1970. – 15(3): 363-372.