

АКАДЕМИЯ  
НАУК  
СССР

# ИЗОТОПИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
Институт водных проблем

551.49

# ИЗОТОПИЯ природных вод

2574



ИЗДАТЕЛЬСТВО  
"НАУКА"  
Москва  
1978



В сборнике рассмотрены закономерности распределения изотопов водорода, кислорода, углерода, серы, благородных газов в земной коре и природных водах в связи с проблемой происхождения гидросферы: исследуются условия распределения летучих элементов и их изотопов в верхней оболочке Земли с термодинамических позиций; выявляются закономерности распределения трития в природных водах; оцениваются условия распределения стабильных изотопов при глобальном водообмене; приводятся результаты модельных расчетов для оценки условий формирования изотопного состава водорода и кислорода подземных рассолов. Авторами приведены примеры использования трития и радиоуглерода для изучения процессов движения подземных вод, для датирования природных вод и для палеоклиматических исследований.

Книга рассчитана на гидрологов, гидрогеологов, гидрометеорологов, океанологов, географов, геохимиков, климатологов и других специалистов, занятых изучением образования и развития гидросферы.

Ответственный редактор

*В.И. Ферронский*

---

## ИЗОТОПИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

*Утверждено к печати Институтом водных проблем Академии наук СССР*

Редактор *Г.Е. Певзнер*. Художественный редактор *С.А. Литвак*  
Художник *Н.В. Илларионова*. Технический редактор *Н.М. Бурова*

Подписано к печати 29.06.78. Т — 00386. Усл.печ.л. 15,3 + вкл. 0,6. Уч.-изд.л. 17,7  
Формат 60 x 90 1/16. Бумага офс. № 1. Тираж 850 экз. Тип. зак. 180. Цена 2р.80к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94<sup>а</sup>  
Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука",  
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

---

## ИЗОТОПИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД И ПРОБЛЕМА ПРОИСХОЖДЕНИЯ ЗЕМЛИ И ЕЕ ГИДРОСФЕРЫ

Природные стабильные и радиоактивные изотопы воды, а также изотопы растворенных в ней минеральных и органических веществ относятся к числу наиболее информативных, а порой уникальных индикаторов генетических связей и эволюционных изменений, которым подвергался вещественный состав растворителя и раствора за всю историю их существования.

В последние годы достигнут значительный прогресс в изучении природных закономерностей и в понимании причинно-следственных связей распределения стабильных изотопов водорода, кислорода, углерода, серы, благородных газов, а также радиоактивных изотопов — трития, углерода, элементов уран-ториевых рядов для гидросферы и земной коры в целом.

Использование этих закономерностей и причинно-следственных связей в ряде случаев позволяет по-новому подходить к решению многих важных научных и практических задач, связанных с изучением и использованием природных вод.

Одним из фундаментальных направлений, по которому ведутся исследования на основе изучения распределения изотопных отношений указанных элементов, является проблема формирования газо-водяной оболочки Земли и в первую очередь проблема образования и эволюции гидросферы.

Мы не располагаем надежными знаниями, базирующимися на фундаментальных законах природы, которые позволили бы нам решать эту задачу в строгой постановке. Поэтому основой существующих гипотез и моделей для рассмотрения этой задачи являются данные различных наблюдений, интерпретируемые в зависимости от уровня соответствующих знаний.

В настоящее время большинство геологических и геохимических построений, касающихся формирования Земли и ее оболочек, основывается на гипотезе аккреции холодного, гомогенного газо-пылевого вещества, подвергшегося позднее частичному или полному расплавлению за счет радиогенного тепла. В рамках этой гипотезы выделение газо-водяной оболочки связывается с механизмом дегазации летучих компонентов вещества Земли в процессе ее химической дифференциации при разогреве. Следует отметить, что широко известные астрономические, космо- и геохимические данные, которые были использованы для обоснования правомерности аккреционной гипотезы образования Земли и планет земной группы, никогда не давали оснований для их однозначной интерпретации. Наоборот, эти данные были всегда полны противоречий и парадок-

сов, в том числе и в 50-е годы, когда аккреционная гипотеза обосновывалась. Весьма характерным в этом отношении является наблюдаемый факт химической дифференциации протопланетного вещества между планетами земной группы и группы Юпитера. Он не находил и до сих пор не находит ни физического, ни тем более количественного объяснения с позиций гипотезы аккреции холодного гомогенного вещества. Механизм аккреции не дает убедительного объяснения наблюдаемому факту распределения в разных пропорциях металлической и силикатной фаз даже для планет земной группы и Луны.

Г. Юри [14], анализируя космохимические условия формирования тел солнечной системы, отмечал, что для объяснения наблюдаемого распределения большинства летучих компонентов Земли и метеоритов, включая инертные газы, требуются весьма специфические термодинамические условия, которые должны были обеспечить такой режим аккумуляции вещества Земли, когда летучие компоненты будут потеряны до наблюдаемых пропорций. При этом он отметил, что низкотемпературная аккумуляция вещества Земли наиболее полно отвечает указанным условиям, хотя многие противоречия и в этом случае остаются неразрешенными. Что касается метеоритов, то обоснованной модели их образования с учетом наблюдаемой степени химической дифференциации метеоритного вещества предложено не было.

За последнее десятилетие накопилось много новых геохимических и космохимических фактов [6], которые заставляют возвратиться к принципиальным вопросам, связанным с выявлением возможных условий формирования Земли и ее газо-водяной оболочки. Некоторые из них нами уже рассматривались [8, 10]. Здесь мы остановимся лишь на анализе данных об изотопном составе водорода, кислорода, углерода и серы для различных природных объектов, которые относятся к числу фактов, позволяющих высказывать принципиальные суждения.

Известно, что основной резервуар гидросферы — океан — утяжелен на 4–8% по дейтерию и облегчен на  $6-7^0/100$  по кислороду-18 относительно содержания этих изотопов в базальтах. Нами было показано [7, 10], что наблюдаемые изотопные отношения водорода и кислорода не согласуются с дегазационной гипотезой происхождения газо-водяной оболочки Земли. Принципиальное противоречие, которое при этом возникает, состоит в том, что для утяжеления гидросферы дейтерием за счет преимущественной диссипации из поля Земли противя (единственно реального механизма этого процесса) должно быть потеряно от 20 до 40% массы океана. При этом при диссоциации молекул воды должно выделиться до  $5 \cdot 10^{23}$  г кислорода. Если учесть, что на окисление изверженных пород и ископаемого органического вещества, с учетом современного содержания в атмосфере, израсходовано около  $4 \cdot 10^{21}$  г кислорода, то указанные освободившиеся при диссоциации воды количества кислорода превышают более чем на два порядка его наблюдаемый бюджет. Найти разумные источники расхода таких огромных количеств свободного кислорода пока не удалось.

С другой стороны, вода гидросферы значительно обеднена кислородом-18 по сравнению с породами коры и мантии. По имеющимся оценкам

[10], среднее значение  $\delta^{18}\text{O}$  для ультрасосновных пород колеблется от +4 до +6<sup>0</sup>/00, для основных пород оно изменяется от +6 до +7<sup>0</sup>/00 и для кислых — от +7 до +12<sup>0</sup>/00. Для осадочных пород  $\delta^{18}\text{O}$  изменяется от +8 до +30<sup>0</sup>/00 со средним значением около +16<sup>0</sup>/00. Оценки среднего значения  $\delta^{18}\text{O}$  для разрушенных изверженных пород, явившихся материалом осадочной оболочки, дают величину +8,5<sup>0</sup>/00. Попытки объяснить наблюдаемое обеднение кислородом-18 гидросферы за счет обогащения им разрушенных изверженных пород при седиментации сталкиваются с трудностями материального баланса изотопов кислорода.

Если принять для океана физически обоснованное исходное значение  $\delta^{18}\text{O} = +7^0/00$ , то в результате процесса седиментации оно может уменьшиться лишь на 3<sup>0</sup>/00. Кроме того, мы должны допустить, что обогащение тяжелым кислородом кислых пород происходило также за счет воды гидросферы, поскольку другой источник тяжелого кислорода трудно отыскать. Если положить, что среднее значение  $\delta^{18}\text{O}$  для гранитов составляет +9<sup>0</sup>/00, то для ювенильной воды океана оно должно превышать +20<sup>0</sup>/00. Для модели дегазационного происхождения гидросферы последнее значение  $\delta^{18}\text{O}$  представляется невероятным.

Были предприняты попытки разрешить указанные выше противоречия по изотопному составу кислорода путем подбора соответствующей модели роста и изменения изотопного состава океана во времени. Например, предлагалось [11] воспользоваться моделью рециркуляции обедненной тяжелым кислородом океанической воды через мантию, где она должна обогащаться <sup>18</sup>O. Такую модель однако трудно признать физически обоснованной. Кроме того, имеются многочисленные свидетельства об очень ранней стадии формирования океана и постоянстве его химического и изотопного состава на протяжении длительного геологического времени.

Так, анализируя данные об изотопном составе серы, В.И. Виноградов [1] находит, что вынос основной массы этого элемента в верхнюю оболочку Земли должен был завершиться на очень ранней стадии существования планеты. Он приводит фактические данные, свидетельствующие о накоплении сульфата в осадочном чехле земной коры не позже, чем 3,5 миллиарда лет тому назад. Уже в этот период должны были сформироваться кислородная атмосфера и океан, по массе и составу близкие к современным.

Аналогичные выводы были сделаны при анализе изотопного состава углерода и кислорода докембрийских известняков и доломитов Африки, Канады, Европы [13]. Найдено, что практически постоянному значению  $\delta^{13}\text{C} \approx 0$  для этих образований за геологическое время соответствует постоянство соотношения органического углерода к его суммарному содержанию в осадочных породах ( $C_{\text{орг}}/C_{\text{общ}} \approx 0,2$ ). Отсюда вытекает, что около 80% современного бюджета кислорода появилось ранее 3·10<sup>9</sup> лет тому назад.

Исследование изотопных отношений углерода в доступных для анализа образцах природных объектов показывает, что углерод земной коры обогащен тяжелым изотопом по сравнению с углеродом железных и каменных метеоритов. Среднее значение  $\delta^{13}\text{C}$  для этих типов метеоритов

составляет  $-22^0/00$  относительно стандарта ПДБ. Для земной коры в целом эта величина по данным различных авторов оценивается пределами от  $-5$  до  $-12^0/00$  [9].

Если принять хондритовую модель образования Земли и допустить вероятность ее прохождения через высокотемпературную стадию с химической дифференциацией вещества и дегазацией летучих компонентов, то наблюдаемое обогащение земной коры тяжелым изотопом углерода оказывается противоречащим фактом. Поскольку известно, что значение  $\delta^{13}\text{C}$  для изверженных пород составляет примерно  $-23^0/00$ , то объяснить обогащение земной коры тяжелым изотопом углерода с позиции дегазационной гипотезы не представляется возможным.

В распределении изотопов серы для верхней оболочки Земли наблюдаем картину, аналогичную распределению изотопов кислорода и углерода. По данным В.А. Гриненко и Л.Н. Гриненко [5], ультраосновные породы Земли характеризуются средним значением  $\delta^{34}\text{S} = +1,2^0/00$ . Для основных пород это значение составляет  $+2,7^0/00$ , для кислых оно равно  $+5,1^0/00$  и для океана  $+20^0/00$  относительно среднего значения  $\delta^{34}\text{S}$  для метеоритов. Земная кора вместе с океаном в среднем обогащена тяжелым изотопом серы примерно на  $3^0/00$ , а верхняя оболочка в целом — на  $5,5^0/00$ . Наблюдаемое обогащение продуктов кристаллизации земной коры тяжелой серой по сравнению с исходным мантийным веществом не находит физического объяснения и тем более не поддается количественной интерпретации в рамках хондритовой модели Земли и дегазационной гипотезы происхождения летучих компонентов.

Таким образом, можно констатировать как установленный факт наличие общего закономерного обогащения верхней оболочки Земли тяжелыми изотопами водорода, кислорода, углерода и серы по сравнению с метеоритами и мантийными породами. При этом наблюдается закономерное возрастание степени обогащения пород тяжелыми изотопами этих элементов при переходе от ультраосновного состава к кислому. Кроме того, степень обогащения ими континентальных пород оказывается выше по сравнению с морскими.

Имеющиеся экспериментальные материалы по распределению изотопов бора, несмотря на их ограниченность, свидетельствуют о том, что это распределение также подчиняется указанной выше закономерности.

Следует отметить, что данные по распределению изотопов благородных газов и в частности гелия не являются исключением. Инертность к химическим соединениям и не всегда определенная добавка радиогенной компоненты в ряде случаев создают впечатление кажущегося противоречия в распределении изотопов этих элементов по сравнению с другими летучими компонентами верхней оболочки Земли. Однако при более внимательном рассмотрении это противоречие снимается.

Приведенные факты по распределению изотопов основных наиболее изученных летучих элементов не согласуются с условиями, вытекающими из хондритовой модели Земли и дегазационной гипотезы их происхождения. Физические законы, по которым верхняя оболочка Земли оказалась обогащенной тяжелыми изотопами рассмотренных элементов при их дегазации по сравнению с мантийным веществом и метеори-

тами, не известны. В условиях термодинамического равновесия при высоких температурах изотопный состав этих элементов должен соответствовать их изотопному составу, характерному для исходного вещества. При более низких температурах испарения вещества должно было иметь место изотопное фракционирование, в результате которого верхняя оболочка Земли должна была быть обогащена легкими изотопами этих элементов

Предпринимаются попытки найти объяснение наблюдаемым противоречиям как в рамках прежних гипотез, так и новых альтернатив. Взоры исследователей направлены главным образом на раннюю и допланетную стадию эволюции Земли, с которыми связывают процессы химической дифференциации.

В.И. Виноградов [2] на основе анализа изотопных данных приходит к выводу о том, что процесс дегазации Земли должен был носить катастрофический характер и имел место на ранней стадии ее эволюции.

Э.М. Галимов [3, 4] по данным распределения изотопов углерода и других элементов для земного и метеоритного вещества делает заключение о наличии генетической связи земной коры с углистыми хондритами. В своих выводах он основывается на бытующей в настоящее время тенденции объяснить многие наблюдаемые космохимические факты вероятными процессами химического разделения протопланетного вещества. На этом основании делается заключение о возможном изначальном химическом разделении земного вещества, что нашло отражение при формировании верхней оболочки Земли на последних этапах ее образования.

Здесь надо заметить, что если по изотопному составу углерода углистые хондриты проявляют генетическую связь с земной корой в целом, то анализ данных по изотопному составу водорода и кислорода [10, 12] свидетельствует об отсутствии такой связи.

Наши исследования, основанные на анализе изотопных данных, на изучении последних материалов по физике и химии Луны и планет, а также на результатах теоретического рассмотрения задачи об эволюции газового облака как замкнутой, вращающейся системы, приводят к следующей гипотезе.

Образование Земли, как и других планет солнечной системы, происходило из единого протосолнечного газового облака в процессе его эволюции. Основными механизмами этого процесса являются потеря облаком энергии на излучение и его гравитационное сжатие. При этом найдено строгое физическое обоснование наблюдаемому распределению массы и углового момента между телами солнечной системы. В процессе гравитационного сжатия протосолнечного облака происходил его разогрев за счет гравитационной энергии, сопровождавшийся химической дифференциацией его вещества. Формирование химического состава Земли, как и других планет, определялось термодинамическими условиями выделения протопланетного облака. Гравитационное сжатие протоземного облака сопровождалось дальнейшим разогревом, а также химической и изотопной дифференциацией его вещества. Оно завершилось выделением Луны и образованием дифференцированной на оболочки Земли

Образование Земли в этом случае следует рассматривать как процесс гравитационного сгущения (конденсации) диффузного (газообразного) вещества, который при достижении веществом критического в термодинамическом отношении состояния завершается фазовым переходом газа в жидкость.

Из данной гипотезы следует, что газо-водяная оболочка Земли является продуктом химического разделения вещества протопланетного облака при его разогреве в процессе гравитационного сжатия.

В рамках сформулированной конденсационной гипотезы образования Земли химический и изотопный состав ее газо-водяной оболочки должен определяться термодинамическими условиями выделения протопланетного облака из протосолнечного. Рассмотрение задачи в такой постановке, выполненное В.Г. Онуфриевым и публикуемое в настоящем сборнике, приводит к исключительно интересным и важным результатам. Оказалось, что в этом случае находит обоснованное физическое объяснение наблюдаемое распределение летучих элементов и их изотопного состава для Земли, Луны и метеоритов относительно их солнечной распространенности. Полученные данные являются важным доводом в пользу справедливости исходных предпосылок предлагаемой нами конденсационной гипотезы происхождения Земли и планет.

С позиции конденсационной гипотезы можно обоснованно полагать, что гидросфера Земли, включая основную часть ее летучих компонентов, находилась в паровой фазе до тех пор, пока температура земной поверхности не снизилась до определенного предела. Конденсация воды в жидкой фазе на поверхности Земли могла быть основным спусковым механизмом для начала активных магматических процессов. Можно также считать, что история формирования земной коры в целом, ее химическая дифференциация и кристаллизация неразрывно связаны с гидросферой. Поэтому процессы эволюции земной коры должны рассматриваться в неразрывной связи с эволюцией гидросферы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Виноградов В.И.* Сколько лет океану? – Природа, 1975, № 12.
2. *Виноградов В.И.* Изотопный состав элементов и проблемы дегазации Земли. – В кн.: Дегазация Земли и геотектоника. М., "Наука", 1976.
3. *Галимов Э.М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. М., "Недра", 1968.
4. *Галимов Э.М., Банников Л.А.* Некоторые особенности распространенности изотопов в коре и метеоритах в связи с вопросом о происхождении земной коры. – В кн.: Дегазация Земли и геотектоника. М., "Наука", 1976.
5. *Гриненко В.А., Гриненко Л.Н.* Геохимия изотопов серы. М., "Наука", 1974.
6. Космохимия Луны и планет. М., "Наука", 1975.
7. *Ферронский В.И.* О происхождении гидросферы Земли по данным изотопного состава воды. – Водные ресурсы, 1974, № 4.
8. *Ферронский В.И., Денисюк С.А.* Гипотеза конденсационного происхождения Земли и ее гидросферы. – В кн.: Проблемы палеогеографии. М., "Наука", 1976.
9. *Ферронский В.И., Брезгунов В.С., Онуфриев В.Г.* и др. Природные изотопы как индикаторы глобальных и региональных процессов движения воды на Земле. – Водные ресурсы, 1975, № 6.

10. Природные изотопы гидросферы. М., "Недра", 1975. Авт.: В.И. Ферронский, В.Т. Дубинчук, В.А. Поляков и др.
11. Chase C.G., Perry E.C., Jr. The oceans: growth and oxygen isotope evolution. – Science, 1972, v. 177.
12. Clayton R.W., Onuma N., Mayeda T.K. A classification of meteorites based on oxygen isotopes. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1976, v. 30, N 1.
13. Schidlowski M., Eichmann R., Junge C.E. Precambrian sedimentary carbonates: carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget. – Precambrian Research, v. 2, 1975.
14. Urey H.C. Boundary conditions for theories of the origin of the solar system. – Physics and Chemistry of the Earth, v. 2, 1957.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА ПРИРОДНЫХ ВОД ПРИ ИХ ГЛОБАЛЬНОМ КРУГООБОРОТЕ

### 1. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВОДЫ – ОСНОВНОЙ МЕХАНИЗМ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА В ГИДРОЛОГИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ

Первые результаты масс-спектрометрических определений концентраций дейтерия и кислорода-18 в различных природных водах, опубликованные в 1953 г. [20, 14], положили начало изучению пространственно-временных закономерностей распределения этих изотопов в гидросфере и использованию их при изучении кругооборота природных вод.

Надежность интерпретации изотопных данных в гидрологии, гидрогеологии и других науках, изучающих движение воды в природе, зависит не только от знания основных закономерностей распределения D и  $^{18}\text{O}$  в различных водах, но и от понимания механизмов и возможности количественной оценки масштабов фракционирования изотопов водорода и кислорода в различных процессах, сопровождающих кругооборот природных вод.

Уже ранние исследования изотопного состава природных вод позволили установить, что процессы фазового перехода воды являются основным механизмом, контролирующим распределение D и  $^{18}\text{O}$  в гидрологическом цикле. Поэтому эффективность применения природных индикаторов D и  $^{18}\text{O}$  в гидрологии теснейшим образом связана с совершенством физических моделей испарения и конденсации воды в природе и глубокой пониманием изотопных эффектов в этих процессах.

В основе фракционирования изотопов водорода и кислорода при фазовых переходах воды лежат различия упругостей пара жидкостей, состоящих из разных изотопных разновидностей  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$  и  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (табл.).

Более легкие молекулы  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  имеют большую упругость пара, однако ее величина для разных молекул не является простой линейной функцией молекулярного веса жидкости. Самая легкая и самая тяжелая молекулы  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  и  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (молекулярный вес равен 18 и 20) гораздо ближе между собой по свойствам, чем с молекулой  $\text{HD}^{16}\text{O}$ , имеющей промежуточный молекулярный вес. Это связано со структурой жидкой воды, где дейтериевая связь более прочна, чем простая водородная [6].

При равновесии жидкой воды и водяного пара газообразная фаза содержит меньше тяжелых изотопов. При этом отношение изотопных концентраций в двух фазах численно равно отношению упругостей пара при

температуре равновесия:

$$a = \frac{R_L}{R_V} = \frac{p_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{p_i}, \quad (1)$$

где  $R_L = \frac{D}{H}$  (или  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) в жидкости;  $R_V$  — то же, в паре;  $p_{\text{H}_2^{16}\text{O}}$  и  $p_i$  — упругость пара  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  и  $\text{HD}^{16}\text{O}$  ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ).

Коэффициенты  $a$  являются важной количественной характеристикой процессов фракционирования изотопов водорода и кислорода в гидрологическом цикле воды.

Поскольку величина  $a_D$  при нормальных температурах приблизительно на один порядок больше, чем величина  $a_{^{18}\text{O}}$ , диапазон вариаций действия также на порядок больше соответствующего диапазона вариаций  $^{18}\text{O}$  в водах гидрологического цикла. Точность современных масс-спектрометрических определений природных концентраций  $D$  приблизительно в 10 раз меньше соответствующей точности для  $^{18}\text{O}$ , так что представительность данных изотопного состава кислорода и водорода в гидрологии одинакова.

Концентрация изотопов кислорода и водорода в природных водах принято выражать в виде относительных величин

$$\delta = \frac{R_{\text{обр}} - R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{SMOW}}} 1000^{\circ}/\text{‰},$$

где  $R_{\text{обр}}$  — изотопное отношение ( $D/H$  или  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) в исследуемом образце;  $R_{\text{SMOW}}$  — изотопное отношение в стандарте средней океанической воды ( $\text{SMOW}$ ).

Пределы вариаций  $\delta D$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в природных водах равны соответственно 500 и 50<sup>0</sup>/‰.

При рассмотрении физических моделей фракционирования изотопов связь между изотопным отношением  $R$  и  $\delta$  определяется выражением  $R = (1 + \delta)R_{\text{SMOW}}$  и в математических выкладках  $\delta$  легко может быть сопоставлена с величиной относительной влажности  $h$ , коэффициентом обогащения  $\epsilon = a - 1$  и с другими безразмерными величинами.

**Отношение упругостей пара воды ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) и изотопных разновидностей ( $\text{HDO}^{16}$  и  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ ) при различных температурах**

$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{p_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{p_{\text{HD}^{16}\text{O}}}$	$\frac{p_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{p_{\text{H}_2^{18}\text{O}}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{p_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{p_{\text{HD}^{16}\text{O}}}$	$\frac{p_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{p_{\text{H}_2^{18}\text{O}}}$
-20	1,146	1,0135	40	1,060	1,00746
-10	1,123	1,0123	60	1,046	1,00587
0	1,106	1,0111	80	1,037	1,00452
20	1,070	1,00915	100	1,029	1,00330

Предельное изменение содержания тяжелых изотопов водорода и кислорода в одной из фаз при равновесных фазовых переходах зависит от термодинамических условий протекания процесса. При равновесии жидкости и пара в закрытой системе отношение концентраций тяжелых изотопов в двух фазах всегда равно величине  $a$ . Максимальное обогащение (или обеднение) воды (или пара) изотопами будет ограничено этой величиной. Значительно большее обогащение в системе достигается при непрерывном удалении одной из фаз. Если при этом удаление происходит настолько медленно, что равновесие между фазами не нарушается, соотношение между концентрацией изотопа и объемом остающейся в системе фазы выражается формулой Релея.

В дифференциальном виде формула релейской конденсации имеет вид

$$\frac{dR_V}{R_V} = (a - 1) \frac{dQ_V}{Q_V}, \quad (2)$$

где  $R_V$  — конденсация тяжелого изотопа в паровой фазе в данный момент времени;  $Q_V$  — количество молей воды в паровой фазе в данный момент времени.

Аналогично формула релейской дистилляции имеет вид

$$\frac{dR_L}{R_L} = (1 - a^*) \frac{dQ_L}{Q_L}. \quad (3)$$

Здесь  $a^* = 1/a$ ,  $R_L$  и  $Q_L$  относятся к жидкой фазе.

В случае изотермического процесса величина  $a$  постоянная и интегральный вид формулы Релея таков:

$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{Q}{Q_0}\right)^{a-1} = F^{a-1}, \quad (4)$$

где  $R_0$  и  $Q_0$  — концентрация тяжелого изотопа и количество молей данной фазы в начальный момент времени;  $F$  — молярная доля оставшейся фазы.

В этом случае в принципе может быть получено любое изотопное обогащение при достаточно большом сокращении первоначального объема фазы.

Например, изотермическое испарение в релейском процессе при  $20^\circ\text{C}$  с сокращением объемов  $F = 0,3$  дает обогащение  $\delta D$  на  $92^0/00$  и  $\delta^{18}\text{O}$  на  $11,1^0/00$ ; при  $F = 0,1$  соответствующие величины равны  $184$  и  $21,5^0/00$  [12]. Если температура при релейской конденсации или дистилляции меняется,  $a$  не является постоянной и уравнение (3) не сводится к уравнению (4). В этом случае изотопное обогащение вычисляется по формулам (2) и (3) с использованием табличных значений  $a$  соответственно характеру изменения температур.

Дансгаард [12] провел подобные вычисления для конденсации воды, вызванной изобарическим и адиабатическим охлаждением водяного пара

в релейевском процессе, при различных начальных температурах и разных диапазонах охлаждения. Так, конденсат, образующийся после охлаждения водяного пара от 20 до 0° при постоянном давлении, обеднен дейтерием и <sup>18</sup>O на 95<sup>0</sup>/оо и 11,7<sup>0</sup>/оо соответственно по сравнению с первой порцией конденсата. Соответствующие значения для адиабатического охлаждения водяного пара равны 52<sup>0</sup>/оо и 6,6<sup>0</sup>/оо, т.е. изобарическое охлаждение более эффективно фракционирует изотопы благодаря более эффективно-му осушению пара.

Важной характеристикой фазовых процессов перехода является соотношение между концентрациями D и <sup>18</sup>O, которое определяется коэффициентами фракционирования этих изотопов. Вычисления Дансгаарда [12] показывают, что изобарическое и адиабатическое охлаждение водяного пара на 40°, а также изотермическое испарение в равновесных релейевских процессах от начальных температур 0–30°С сохраняют линейный характер соотношения между концентрациями D и <sup>18</sup>O с коэффициентом, равным 8, если концентрации выражены в δ, т.е.  $\frac{d\delta D}{d\delta^{18}O} = 8$  является признаком протекания процессов фазового перехода в равновесных условиях.

Условия протекания процессов фазового перехода воды в природе весьма различны с точки зрения их близости к изотопному равновесию. Очевидно испарение в природе практически всегда происходит в существенно неравновесных условиях. В то же время конденсация, по-видимому, очень часто протекает в условиях, достаточно близких к равновесным. Подтверждением этому служит тот факт, что изотопный состав атмосферных и континентальных пресных вод тяготеет на диаграмме δD–δ<sup>18</sup>O к так называемой прямой метеорных вод Крейга, имеющей вид [10]

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 10. \quad (5)$$

Метеорные воды, подвергающиеся испарению, на диаграмме отклоняются вправо от прямой Крейга.

Следует иметь в виду, что равновесные релейевские процессы, о которых шла речь выше, лишь в довольно грубом приближении могут быть сопоставлены с природными процессами образования и выпадения осадков. Если предстать всю атмосферу как единую паровую фазу, из которой жидкая фаза удаляется в виде атмосферных осадков в процессе релейевской конденсации, то получим несложное выражение, связывающее изотопный состав средних осадков с влагосодержанием атмосферы [15]:

$$\frac{dR_p}{R_p} = (a - 1) \frac{dw}{w}, \quad (6)$$

где  $R_p$  – изотопное отношение в осадках;  $w$  – содержание воды в вертикальном столбе атмосферы.

В интегральном виде с некоторым приближением ( $a = \text{const}$ ,  $\ln(1 + \delta) = \delta$ ) оно запишется следующим образом:

$$\delta_p = 2,3(a - 1) \lg w + \text{const}. \quad (7)$$

Это выражение, согласно Эрикссону [15], отвечает адвективному переносу влаги в атмосфере. Для вихревого переноса Эрикссон получил соотношение

$$\delta_p = (\sqrt{a-1}) \lg w + \text{const.} \quad (8)$$

Сопоставив среднегодовой изотопный состав осадков с влагосодержанием атмосферы для ряда морских и континентальных станций, он получил значительный разброс опытных данных, хотя в среднем точки на диаграмме  $\delta^{18}\text{O} - \lg w$  лежат в области, заключенной между прямыми, которые выражаются формулами (7) и (8), при значении  $a = 1,009$ . Этот разброс автор объясняет смешанным характером переноса, а также тем, что некоторые процессы не были учтены им при выводе соотношений (7) и (8): испарение капель дождя в атмосфере ниже слоя облаков, взаимодействие атмосферной влаги с подстилающей поверхностью и др. [15].

Крейг и Гордон [10] предложили рассматривать атмосферу как релеевскую систему, состоящую из двух фаз, т.е. с учетом содержания жидкой воды в облаке,

$$\frac{d\lambda}{d \ln F} = \frac{\epsilon}{1 + af}, \quad (9)$$

где  $\lambda = \ln(1 + \delta_p) = \delta_p$ ;  $F$  — доля первоначальной влаги, оставшейся в системе в настоящее время;  $f$  — отношение жидкой (или твердой) фазы к паровой фазе в процессе выпадения осадков.

Процессы релеевской конденсации привлекались также для объяснения наблюдаемого изотопного состава отдельных ливней. Дансгаард [12] изучал изотопный состав воды дождя при прохождении теплого фронта, в котором воздух был охлажден от  $+12$  до  $-8^\circ\text{C}$ . При этом изменение концентраций  $^{18}\text{O}$  соответствовало теоретически предсказанному обеднению осадков изотопом  $^{18}\text{O}$  в релеевском процессе конденсации воды при ее адиабатическом охлаждении. Найдено хорошее соответствие между изотопным составом орографических осадков и фракционированием изотопов водорода в том же процессе конденсации [21].

Изучение распределения дейтерия в водяном паре, отобранном в различных по высоте и протяженности точках облачной системы тропического циклона, показало, что процессы конденсации влаги в этом случае сильно отличаются от релеевских в основном за счет интенсивных восходящих потоков во внутренней области циклона [13].

Признавая близость природных процессов конденсации к равновесным, следует иметь в виду, что использование только данных изотопного состава атмосферных осадков, которые являются наиболее доступными, не обеспечивает надежной интерпретации конкретных механизмов образования осадков в облачных системах из-за возможного испарения и изотопного обмена при падении капель ниже облачного слоя. Для успешного использования изотопов водорода и кислорода в метеорологии необходимо более широкое и интенсивное исследование распределения D и  $^{18}\text{O}$  в атмосферных парах с разных высот и из различных географических районов.

Как уже упоминалось, природное испарение протекает в существенно неравновесных условиях из-за недонасыщенности атмосферы водяным паром и быстрого удаления влаги с поверхности жидкости. Поэтому фракционирование изотопов водорода и кислорода при испарении не может быть описано с использованием лишь коэффициентов  $\alpha$ , характеризующих равновесные условия, и требует рассмотрения некоторых вопросов кинетики водяного пара в слое воздуха, непосредственно прилежащем к поверхности жидкости.

Концентрация тяжелого изотопа в потоке пара записывается в виде

$$R_E = \frac{E_i}{E}, \quad (10)$$

где  $E$  и  $E_i$  — общий поток пара (молекул  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) и поток тяжелых изотопных молекул ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$  или  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ).

Выражаем  $E$ , как обычно, через

$$E = A(e_s - e), \quad (11)$$

где  $e$  — упругость водяного пара в атмосфере;  $e_s$  — упругость насыщенного пара при температуре поверхности воды;  $A$  — коэффициент турбулентного обмена между поверхностью жидкости и атмосферой.

Если  $e/e_s = h$  — относительная влажность, то

$$E = k(1 - h), \quad (12)$$

где  $k$  — коэффициент, характеризующий степень обмена в слое атмосферы между поверхностью жидкости и точкой, в которой измерена относительная влажность.

Для коэффициента  $k$  существуют различные полуэмпирические выражения, в которых его определяют через величину скорости ветра и некоторые другие параметры, характеризующие состояние атмосферы и поверхности воды.

Аналогично для изотопов в потоке пара имеем

$$E_i = A_i(e_{si} - e_i) = A_i(e_s \frac{R_L}{\alpha} - eR_A) = k_i(\frac{R_L}{\alpha} - R_A \cdot h), \quad (13)$$

где  $R_L$  — изотопное отношение ( $\frac{\text{D}}{\text{H}}$  или  $\frac{18}{16}\text{O}$ ) в жидкости;  $R_A$  — то же, в атмосферном паре;  $\alpha$  — коэффициент фракционирования для равновесных условий.

Тогда

$$R_E = \frac{k_i}{k} \frac{\frac{R_L}{\alpha} - R_A h}{1 - h}. \quad (14)$$

Эта формула дает представление о параметрах, которые определяют изотопный состав потока испарения. Следует отметить, что формула имеет четкий физический смысл лишь в том случае, когда оба потока имеют одинаковый знак, т.е. когда происходит испарение (или конденсация) и

воды, и тяжелых изотопных молекул. Если потоки имеют различные знаки, при оценке водного и изотопного баланса водоемов следует рассматривать их по отдельности. Как видно, величина  $R_E$  зависит не только от величин  $R_L$  и  $a$ , но и  $h$ ,  $R_A$  и  $\frac{k_i}{k}$ . Последнее отношение определяет эффект фракционирования изотопов при переносе их от поверхности жидкости в атмосферу с относительной влажностью  $h$ .

Изменение изотопного состава воды при испарении в природных условиях наиболее подробно обсуждалось в работе Крейга и Гордона [10]. Авторы рассматривают трансформацию потоков обычной воды и изотопных молекул в слое атмосферы над поверхностью водного резервуара, ограниченной сверху гомогенным, хорошо перемешиваемым слоем свободной атмосферы, свойства которого не зависят от процессов на поверхности, а контролируются общим механизмом циркуляции гидросферы. В пределах этой области Крейг и Гордон [10] выделяют отдельные слои, в которых существенно преобладает определенный механизм переноса: 1) поверхность раздела жидкость — пар, где давление пара близко к насыщенному и фракционирование определяется в первую очередь величиной  $a$ ; 2) прилегающий к поверхности раздела тонкий ламинарный слой, в котором преобладающей формой переноса является молекулярная диффузия и фракционирование изотопов определяется отношением соответствующих коэффициентов молекулярной диффузии; 2) слой развитой турбулентности, где ощущается влияние поверхности жидкости, а фракционирование изотопов отсутствует.

К этому слою примыкает слой свободной атмосферы, где значения  $h$  и  $R_A$  определяются условиями циркуляции атмосферы. Дополнительное фракционирование при испарении в атмосферу с относительной влажностью  $h$  Крейг и Гордон выражают через величину  $\Delta\epsilon = \left(\frac{k}{k_i} - 1\right)(1 - h)$ .

Выраженная через  $\delta$  концентрация изотопа в потоке испарения рассчитывается следующим образом:

$$\delta_E = \frac{a^*\delta_L - h\delta_a - \epsilon^* - \Delta\epsilon}{(1 - h) + \Delta\epsilon} \quad (15)$$

Эта формула широко используется в практике гидрологических изотопных исследований при составлении изотопного баланса водоемов. Для точного определения  $\delta_E$ , помимо непосредственно измеряемых величин  $\delta_L$ ,  $\delta_A$  и  $h$ , необходимо знание факторов фракционирования:  $\epsilon^* = 1 - a^*$  и  $\Delta\epsilon$ . Величина  $\epsilon^*$  известна с достаточной точностью в области температур, характерных для природных процессов испарения. Значение  $\Delta\epsilon$  оценивалось в ряде экспериментов [11, 16]. Численное значение  $\Delta\epsilon$  зависит от условий испарений, причем гораздо более изменчивым является  $\Delta\epsilon_D$ . По данным экспериментов,  $\Delta\epsilon^{18}\text{O}$  достаточно хорошо согласуется с уравнением

$$\frac{\Delta\epsilon_{18}}{1 - h} = 16\text{‰}.$$

В общем случае  $\Delta\epsilon_D$  превосходит  $\Delta\epsilon_{^{18}\text{O}}$  в 2–4 раза, хотя в некоторых случаях бывает значительно меньше. При относительной влажности  $h = 0,75$   $\Delta\epsilon_{^{18}\text{O}} = 4-5^0/00$ , а  $\Delta\epsilon_D = 8-20^0/00$ . Как видно, относительная добавка  $\Delta\epsilon_k \epsilon^*$  для  $\text{O}^{18}$  значительно выше, чем для дейтерия (при  $20^\circ\text{C}$   $\epsilon_{^{18}\text{O}}^* = 9^0/00$ , а  $\epsilon_D^* = 80^0/00$ ). Соответствующие значения  $\frac{k}{k_i} = 1,016 \div 1,020$  и  $1,03 \div 1,08$  для  $^{18}\text{O}$  и D соответственно.

Отношение  $\frac{\Delta\epsilon_D}{\Delta\epsilon_{^{18}\text{O}}}$  позволяет оценить вклад отдельных процессов,

контролирующих перенос молекул воды из жидкости в атмосферу с развитой турбулентностью, в дополнительное фракционирование при испарении. Если это фракционирование обусловлено лишь молекулярной диффузией в ламинарном слое, то, как показали Крейг и Гордон [10], для упомянутой выше трехслойной модели переноса и других моделей, в которых при рассмотрении переноса воды используется коэффициент молекулярной диффузии воды в воздухе,

$$\frac{\Delta\epsilon_D}{\Delta\epsilon_{^{18}\text{O}}} = 0,5.$$

2574 Эксперименты дают явное отклонение от этой цифры, что позволило Крейгу и Гордону сделать вывод о наличии дополнительного изотопного эффекта (помимо фракционирования за счет различия упругостей пара  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) на поверхности раздела жидкость–пар по крайней мере для одного изотопа. Такой эффект, по мнению авторов [10], может давать различие коэффициентов конденсации молекул  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  и  $\text{HD}^{16}\text{O}$ . Наличие такого механизма фракционирования на поверхности раздела требует, в свою очередь, заметного недонасыщения на этой поверхности жидкости водяным паром при испарении в природных условиях. Этот вывод весьма примечателен, поскольку все полуэмпирические формулы для определения величины испарения с поверхности водоемов, где величина  $E$  пропорциональна разности между величинами упругости насыщения и упругости пара в атмосфере ( $e_s - e$ ), предполагают, по существу, условия насыщения на поверхности раздела жидкость–пар. Изотопные данные, как полагают Крейг и Гордон, свидетельствуют, что оценки испарения по таким формулам могут давать завышенные значения.

Как видно из формулы (14),  $R_E$  пропорционально  $R_L$  с коэффициентом  $\frac{k_i}{k} \frac{1}{\alpha(1-h)}$ , который можно считать в среднем постоянным при испарении в определенных природных условиях.

Множитель  $\frac{k_i}{k\alpha}$  всегда меньше единицы (например, при  $20^\circ\text{C}$  он равен примерно 0,85 для D и 0,97 для  $^{18}\text{O}$ ). В то же время множитель

$\frac{1}{1-h}$  в природных условиях всегда больше единицы, а при влажности выше 15–20% произведение этих множителей превышает единицу. Так что при испарении воды в природных условиях  $\frac{dR_E}{dR_L} > 1$ , т.е.  $R_E$  растет (или уменьшается) быстрее, чем  $R_L$ .

Величина  $R_L$  не является независимой переменной по отношению к  $R_E$ . В тех случаях, когда испарение в общем балансе водоема составляет значительную долю, между  $R_E$  и  $R_L$  существует обратная связь через уравнение изотопного баланса. Эта связь особенно наглядно проявляется в природных условиях при испарении в водоеме с исчерпыванием, т.е. без притока воды. В этом случае сначала наблюдается увеличение концентрации  $R_L$  пропорционально  $\ln F$  (где  $F$  – оставшаяся доля первоначального объема воды). Этот рост обусловлен тем, что  $R_E < R_L$  при начальных значениях  $R_L$ ,  $R_A$  и  $k$ . Однако по мере испарения и увеличения  $R_L$  ( $R_A$  и  $h$  остаются постоянными) растет и  $R_E$ , причем более быстро, чем  $R_L$ . В определенный момент времени  $R_E$  достигает значения  $R_L$  и наступает так называемое стационарное изотопное состояние, хорошо известное по многочисленным лабораторным экспериментам и наблюдениям в природных условиях [2, 11, 16]. В этом случае  $R_L$  остается постоянной величиной, несмотря на то, что водное тело продолжает терять влагу. Дальнейший рост  $R_L$  невозможен, так как если  $R_E > R_L$ , то по условиям баланса начинается уменьшение  $R_L$ , что приводит к еще более быстрому уменьшению  $R_E$ , и система возвращается в стационарное изотопное состояние, когда  $R_E = R_L$ . Поскольку величины  $R_E$  зависят также от параметров  $R_A$  и  $h$ , стационарное изотопное состояние испаряющейся с исчерпыванием системы в природных условиях также определяется этими величинами. Это обстоятельство, в частности, может быть использовано для оценки регионального значения  $R_A$  в тех случаях, когда отбор атмосферного водяного пара невозможен по техническим причинам. Следует однако помнить, что подобные оценки требуют знания величин  $\frac{k}{k_i}$ .

Если испарение водного тела с исчерпыванием приводит к увеличению в воде концентраций солей до таких значений, что активность воды в растворе начинает заметно отличаться от единицы, стационарное изотопное состояние нарушается.

В этом случае

$$R_E = \frac{k_i \frac{x}{a} R_L - R_A h}{k \quad x - h}, \quad (16)$$

т.е.

$$R_E \sim \frac{k_i \quad x}{k \quad x - h} R_L,$$

где  $x$  – активность воды в растворе.

Значение  $x$  связано с общим сокращением воды в системе и начинает уменьшаться с некоторого момента по мере сокращения объема воды.

При этом член  $\frac{x}{x-h}$  всегда превышающий единицу, растет очень быстро с уменьшением  $x$ . С ростом  $\frac{x}{x-h}$  в стационарном изотопном состоянии увеличивается значение  $R_E$ , что, в свою очередь, ведет к уменьшению  $R_L$  (через уравнение изотопного баланса). Однако уменьшение значения  $R_L$  в формуле (16) не может конкурировать с ростом величины, даваемой членом  $\frac{x}{x-h}$ , и  $R_E$  продолжает расти, пока значение  $x$  не достигает вели-

чины  $h$ , что означает прекращение испарения и установление стационарного равновесного состояния жидкой и газообразной фаз. При этом чистый поток изотопов  $E_i$  становится равным нулю, а  $R_L = R_A \alpha$  достигает равновесного значения. Уменьшение содержания тяжелых изотопов в испаряющихся водоемах на стадии образования рассолов отмечено в ряде исследований [2, 16].

При испарении воды из водоемов с постоянным уровнем, т.е. когда испарение равно притоку ( $E = J$ ), устанавливается стационарное изотопное состояние. В этом случае  $R_E = R_J$  и стационарное значение  $R_L$  определяется значениями  $R_J$ ,  $R_A$ ,  $h$ ,  $\alpha$  и  $\frac{k}{k_i}$  через уравнение (14).

В формуле (14) сопоставляются параметры атмосферы и факторы фракционирования при фазовых переходах с концентрацией изотопов водорода и кислорода воды  $R_L$  в слое жидкости, непосредственно примыкающем к поверхности раздела. Принимать значение  $R_L$  для водоема можно лишь в случае интенсивного перемешивания воды. Полностью перемешиваемым водным телом можно считать лишь неглубокий природный водоем. В других случаях все рассуждения, касающиеся значения  $R_L$ , приведенные выше, относятся лишь к поверхностному слою. Толщина его может быть весьма различна. Для глубоких открытых водоемов она составляет десятки и даже сотни метров. При испарении воды с поверхности твердого тела (снега, льда) перемешивание ограничено. В этом случае обогащение твердой фазы тяжелыми изотопами возможно лишь при наличии определенных механизмов массообмена между отдельными частями твердого тела. Эффективный обмен возможен, например, при частичном подтаивании и перекристаллизации снега или льда. Мозер и Штихлер обнаружили определенное увеличение D и  $^{18}\text{O}$  в снеге в процессе его старения [26]. Однако масштабы массообмена, приводящего к изменению изотопного состава в твердом теле, ограничены по сравнению с жидкой фазой. Поэтому обогащением снега и льда тяжелыми изотопами в процессе испарения часто пренебрегают, имея к тому же в виду, что скорости испарения воды при отрицательных температурах невелики.

Другим примером водного тела, на общее изменение изотопного состава которого не влияет испарение из-за ограниченных масштабов переме-

шивания его с поверхностным слоем, являются грунтовые воды. В последнем случае перенос воды в зону испарения осуществляется однонаправленными потоками либо в результате действия капиллярных сил в почвах, либо в результате транспирации воды растениями. При этом концентрация тяжелых изотопов в испаряющейся воде, контактирующей с атмосферой, растет до тех пор, пока изотопный состав потока испарения не будет соответствовать изотопному составу грунтовых вод, непрерывно поступающих снизу. Экспериментальные данные подтверждают справедливость такого подхода к условиям формирования изотопного состава грунтовых вод.

При изучении изотопного состава водорода органического вещества наблюдалось интенсивное обогащение лиственных соков тяжелыми изотопами [28]. Как показали лабораторные эксперименты, изотопное обогащение в верхних слоях почвы уменьшается с глубиной по экспоненциальному закону, причем степень этого уменьшения обратна пропорциональна величине потока испарения [30]. Величина, связанная с воздействием поверхностного слоя на общий изотопный состав грунтовых вод в природных условиях, варьирует в определенных пределах. Можно ожидать обогащения тяжелыми изотопами грунтовых вод в случае их неглубокого залегания и небольших по объему запасов воды. В большинстве случаев влиянием на изотопный состав грунтовых вод почвенного испарения и транспирации воды растениями можно пренебречь.

Как упоминалось выше, дополнительное к равновесному фракционирование тяжелых изотопов при испарении влаги относительно больше для  $O^{18}$ , чем для D. Это положение находит отражение на  $(\delta D - \delta^{18}O)$ -диаграмме построенной для испаряющейся воды. Атмосферные осадки и пресные континентальные воды на диаграмме  $\delta D - \delta^{18}O$  ложатся на прямую линию с тангенсом угла наклона, равным 8, отражая близость природных процессов конденсации к равновесным. Из-за неравновесного процесса природного испарения жидкая вода более интенсивно обогащается кислородом  $-18$  и менее интенсивно D. Чем интенсивнее испарение, тем правее от прямой для метеорных вод на упомянутой диаграмме отклоняются точки, соответствующие изотопному составу испаряющихся вод. При этом точки для изотопного состава пара, покидающего поверхность жидкости, будут ложиться слева от линии для метеорных вод. Численной характеристикой интенсивности испарения служит параметр  $d = \delta D - 8\delta^{18}O$ , характеризующий отклонение процесса от равновесных условий. Параметр  $d$  уменьшается в жидкой фазе с увеличением интенсивности испарения и соответственно растет в потоке пара, покидающего поверхность жидкости. Равновесные процессы конденсации не приводят к изменению значения параметра  $d$ , т.е. изотопный состав конденсата и паровой фазы перемещается на диаграмме  $\delta D - \delta^{18}O$  по линии с тангенсом угла наклона, равным 8.

Фазовый переход для системы вода—лед также сопровождается фракционированием стабильных изотопов водорода и кислорода. При равновесном протекании процесса в нормальных условиях твердая фаза обогащена относительно жидкой на  $20/100$  по  $^{18}O$  и на  $20/100$  по D [10].

Меньшие значения факторов изотопного фракционирования, а также ограниченность масштабов природных процессов замерзания воды и таяния льда по сравнению с природными процессами конденсации и испарения воды позволяют не учитывать фракционирования D и  $^{18}\text{O}$  в системе лед–вода при рассмотрении наиболее общих закономерностей распределения этих изотопов при глобальном кругообороте воды.

## 2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА В РАЗНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ГИДРОЛОГИЧЕСКОГО ЦИКЛА

Часть солнечной энергии, достигающая земной поверхности, расходуется на испарение воды. Неравномерное распределение потока солнечной энергии и неоднородность поверхности Земли приводят к тому, что поступление водяного пара в атмосферу в разных географических районах весьма различно.

Попадая в атмосферу, водяной пар участвует в общей циркуляции атмосферы, распространяясь в горизонтальном и вертикальном направлениях в области с его пониженными концентрациями. При этом в определенных условиях может происходить насыщение им воздуха, что вызывает последующую конденсацию воды в облаке и выпадение атмосферных осадков. Возвращение воды из областей Земли, где осадки превышают испарение, в области с преобладанием испарения над осадками посредством континентального поверхностного стока и океанических течений завершает общий стационарный процесс влагооборота на Земле.

В глобальном масштабе Мировой океан является источником атмосферной влаги по отношению к континентам. Около 90% воды, испаряющейся с его поверхности, возвращается непосредственно в океан в виде атмосферных осадков, остальные 10% приходится на долю континентального поверхностного стока. Эта величина, в свою очередь, характеризует избыток атмосферных осадков, выпадающих на континенты по сравнению с испарением с их поверхности. В пределах океана существуют области, где отношения величин испарения и осадков ( $E/P$ ) различны, так что имеет место чистый перенос влаги из областей с  $E/P > 1$  в области с  $E/P < 1$ . Первые охватывают район субтропических и тропических широт (до  $40^\circ$  с. и ю.ш.). В умеренных и полярных широтах, а также в узкой экваториальной области осадки превышают испарение. Хотя в целом для суши  $E/P < 1$ , на континентах существуют бессточные районы, где  $E \approx P$ .

Рассмотренная здесь весьма упрощенная схема глобального влагооборота позволяет выделить в качестве объектов для изучения изотопного состава водорода и кислорода воды следующие элементы гидрологического цикла: 1) океанические воды (в первую очередь поверхностные); 2) атмосферные водяные пары; 3) атмосферные осадки; 4) воды континентальных водоемов (суши).

Распределение изотопов водорода и кислорода природных вод, участвующих в едином кругообороте, контролируется процессами фазового перехода. При этом пределы изотопных вариаций, характерные для разных

типов вод, весьма различны и зависят в первую очередь от доли воды, которая в общем балансе вод данного типа связана с процессами испарения и конденсации.

Океанические воды, являясь источником образования всех типов вод, участвующих в гидрологическом цикле, сами имеют наиболее консервативный изотопный состав. Последнее определяется стационарным характером влагооборота и огромным объемом вод Мирового океана.

Процессы обмена океана и атмосферы, сопровождающиеся фракционированием изотопов водорода и кислорода воды, оказывают воздействие лишь на поверхностный слой океана, который составляет незначительную часть его общего объема воды. Перемешивание этого слоя с основной массой океанических вод накладывает пределы на вариации изотопного состава океанических вод.

Изотопный состав поверхностных океанических вод зависит в первую очередь от соотношения между испарением и притоком пресных вод (осадки, сток с континентов), которые обеднены D и  $^{18}\text{O}$ . Как известно, этот же фактор определяет величину важнейшего океанологического параметра — соленость поверхностных океанических вод. Однако на изотопный состав оказывает влияние содержание тяжелых изотопов в пресных водах. Оно различно для разных географических зон, поэтому соотношение между соленостью и изотопным составом для поверхностного слоя не является однозначной линейной функцией и дает разные типы корреляции в различных широтных областях океана.

Наиболее высокие концентрации дейтерия и  $^{18}\text{O}$  характерны для океанических поверхностных вод субтропических зон максимального испарения, имеющих и максимальную соленость. Так, в районах Северной Атлантики между  $20^\circ$  и  $40^\circ$  с.ш.  $\delta D = +10 \div 12^\circ/_{00}$  и  $\delta^{18}\text{O} = +1,0 \div 1,2^\circ/_{00}$  [10, 29]. По направлению к экватору и полюсам концентрация тяжелых изотопов и соленость уменьшаются в соответствии с уменьшением величины  $E/P$ , однако скорости убывания концентраций тяжелых изотопов и солености поверхностных вод различны. В экваториальных районах опреснение поверхностных вод происходит за счет атмосферных осадков с относительно высоким содержанием D и  $^{18}\text{O}$ , поскольку эти обильные осадки являются первой стадией конденсации пара, поступающего в атмосферу в субтропических районах максимального испарения. Осадки умеренных и полярных широт, выпадающие из атмосферы со значительно меньшим влагосодержанием, имеют низкие концентрации тяжелых изотопов водорода и кислорода. В экваториальной впадине, по данным Крейга и Гордона, отношение изменения изотопного состава

$(d\delta^{18}\text{O}^\circ/_{00})$  к изменению солености  $(dS^\circ/_{00})$   $\frac{d\delta^{18}\text{O}}{dS}$  равно 0,11, а в

умеренных широтах (выше  $40^\circ$  с.ш.) — 0,61. В пассатном поясе высокого испарения ( $20\text{--}40^\circ$  с. ш.)  $\frac{d\delta^{18}\text{O}}{dS} = 0,26$  [10]. Для некоторых

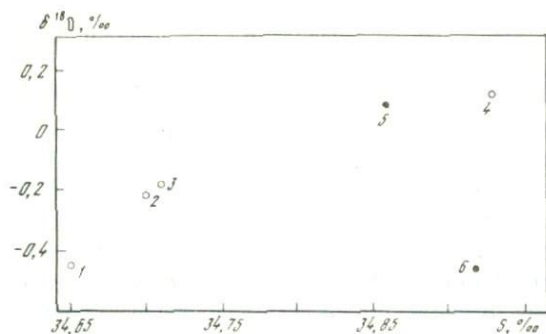
районов Северной Атлантики близкие значения к указанным величинам получены В.Н. Еремеевым [3]. Для поверхностных вод Северного

Ледовитого океана В.Е. Ветштейн и др. [10] получили величину  $\frac{d\delta^{18}\text{O}}{dS} = 0,7$ . Подобным образом распределяются концентрации дейтерия в поверхностных водах Атлантического океана [27].

Распределение концентраций D и  $^{18}\text{O}$  в поверхностных водах открытого океана из разных широтных районов зависит также от интенсивности поверхностных океанических течений и обмена поверхностного слоя с основной массой глубинных вод. В Северной Атлантике Гольфстрим выносит из тропических районов в умеренные и полярные широты большую массу соленых и "тяжелых" по изотопному составу вод, которые образуют специфические североатлантические поверхностные воды с высоким содержанием D и  $^{18}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O} = +0,12^0/00$ ,  $\delta D = 1,2^0/00$ ). Эти воды, охлаждаясь и приобретая высокую плотность, участвуют в интенсивном конвективном обмене с океаническими глубинными водами Северной Атлантики и Северного Ледовитого океана. Изотопные данные подтверждают этот факт, известный на основе анализа диаграмм температура – солёность для глубинных океанических вод ( $T-S$ -анализ). На диаграмме  $^{18}\text{O}$ -солёность ( $i - S$ -диаграмма) глубинные воды Северной Атлантики ( $\delta^{18}\text{O} = +0,12^0/00$ ,  $S = 34,93^0/00$ ) ложатся на прямую с тангенсом угла наклона 0,61, характеризующую соотношение между содержанием  $^{18}\text{O}$  и солёностью поверхностных вод Атлантического океана умеренных широт (с.ш. выше  $40^\circ$ ).

Поверхностные воды высоких широт Тихого океана ( $50 - 57^\circ$  с.ш.) имеют более низкие концентрации D и  $^{18}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O} = -1,0^0/00$ ). Отсутствие в северной части Тихого океана условий для конвективного обмена между поверхностными и глубинными слоями объясняет отчетливое отклонение глубинных тихоокеанских вод на  $i - S$ -диаграмме ( $\delta^{18}\text{O} = -0,17^0/00$ ,  $S = 34,7^0/00$ ) от линий, характеризующих изменение содержания  $^{18}\text{O}$  и  $S$  в поверхностных водах Тихого океана, отобранных во всех широтных зонах океана (от  $57^\circ$  с.ш. до  $64^\circ$  ю.ш.). Диаграмма  $i - S$  для глубинных океанических вод позволяет предположить образование основной массы глубинных вод Тихого и Индийского океанов в результате смешения североатлантических глубинных вод и антарктических донных вод с возможной незначительной примесью третьего компонента (рис. 1) [10]. По данным Рэдфильда и Фридмана [27],  $\delta D - S$ -диаграмма для глубинных океанических вод имеет примерно тот же вид. Эти авторы привели также данные для Норвежского моря и Северного Ледовитого океана ( $\delta D = +2,2^0/00$ ,  $S = 34,95^0/00$ ), согласно которым концентрация и солёность этих вод близки к соответствующим значениям для глубинных вод Северной Атлантики ( $\delta D = +1,2^0/00$ ,  $S = 34,8^0/00$ ).

По данным В.Е. Ветштейна и др., арктические воды с глубин от 400–750 м имеют  $\delta^{18}\text{O} = +0,08^0/00$  и  $S = 34,86^0/00$ , а с глубин 1500 м и ниже  $\delta^{18}\text{O} = -0,47$  и  $S = 34,92^0/00$ . По солёности и те и другие тяготеют к североатлантическим. В то же время глубинные и донные арктические воды по изотопному составу кислорода резко отличаются от глубинных вод Северной Атлантики (данные Крейга и Гордона) и могут быть сопоставлены



Р и с. 1. Взаимосвязь концентраций кислорода-18 и солености глубинных вод Мирового океана

1 – донные воды Антарктики; 2 – глубинные воды антарктического региона Тихого океана; 3 – глубинные воды Индийского океана и южного региона Тихого океана (22–40° ю.ш.); 4 – глубинные воды Северной Атлантики; 5 – промежуточные воды Северного Ледовитого океана (глубина 400–750 м); 6 – глубинные воды Северного Ледовитого океана. 1–4 – по данным Крейга и Гордона [10]; 5–6 – по данным Ветштейна и др. [1]

с антарктическими донными водами ( $\delta^{18}\text{O} = -0,45\text{‰}$ ,  $S = 34,63\text{‰}$ ) (см. рис. 1). Указанные обстоятельства требуют дополнительных исследований для выявления условий формирования глубинных арктических вод. Изотопные данные однако не исключают возможности образования специфических донных арктических вод, аналогичных донным антарктическим.

В литературе имеется очень незначительное количество одновременных определений концентраций D и  $^{18}\text{O}$  в образцах океанических вод. Фундаментальная работа Крейга и Гордона содержит данные изотопного анализа кислорода. В работе Рэдфильда и Фридмана приведены многочисленные данные, касающиеся лишь изотопного состава водорода океанических вод. У других авторов (при попытке использовать стабильные изотопы водорода и кислорода) в качестве консервативного океанографического параметра также используется лишь один изотоп [1, 3, 19, 24]. Вопрос о коррелятивной связи между концентрациями D и  $^{18}\text{O}$  в поверхностных океанических водах различных широтных областей океана, важный для понимания механизма взаимодействия атмосфера – океан, еще далек от своего решения.

Крейг [9] для соотношения  $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$  в поверхностных океанических водах экваториальных и умеренных широт приводит следующее выражение:  $\delta\text{D} = M\delta^{18}\text{O}$ , где  $M$  равно 7,5 для поверхностных вод северных широт Тихого океана, 6,5 – для Северной Атлантики и 6,0 – для Красного моря.

В атмосфере содержится всего лишь около 0,001% общего объема воды, участвующей в гидрологическом цикле. Так не менее атмосферное звено играет очень важную роль в общем влагообороте. Высокая скорость оборота атмосферной воды обеспечивает постоянное поступление пресных вод на континенты, возобновляя водные ресурсы суши.

Водяные пары участвуют в общей циркуляции атмосферы. Благодаря обмену атмосферной влаги с поверхностью океанов и суши распределе-

ние водяного пара существенно отличается от распределения других компонентов атмосферы.

Непрерывный поток влаги с поверхности Земли и непрерывное удаление атмосферных осадков из облачного слоя приводят к тому, что парциальное давление водяного пара с высотой понижается гораздо быстрее, чем общее давление воздуха. С уменьшением температуры нижних слоев атмосферы от экватора к полюсам и соответствующим понижением давления насыщенных паров воды уменьшается общее влагосодержание атмосферы в этом направлении. Неоднородность поверхности Земли и прежде всего различие свойств поверхности океанов и суши как источников атмосферной влаги также влияют на распределение влаги в атмосфере.

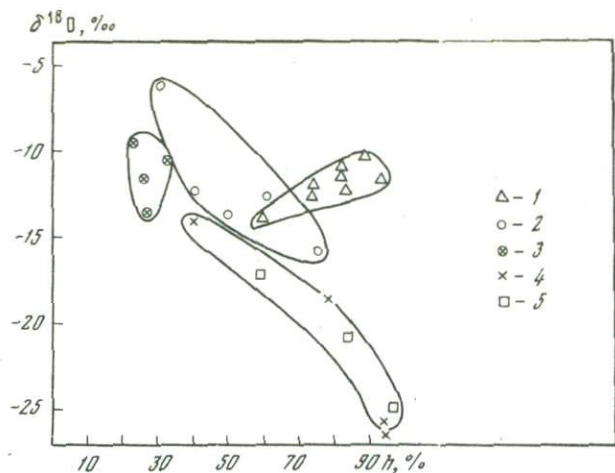
Эти факторы плюс фракционирование при фазовых переходах воды контролируют распределение изотопов водорода и кислорода в атмосферной влаге.

Поскольку однородному распределению влаги в атмосфере препятствует постоянное удаление из атмосферы сконденсированной воды в виде атмосферных осадков, а при конденсации воды происходит обогащение жидкой фазы тяжелыми изотопами, уменьшение влагосодержания атмосферы должно сопровождаться уменьшением концентраций D и  $^{18}\text{O}$  в остающемся паре.

Поступление влаги в атмосферу при испарении с поверхности океана также сопровождается изотопным фракционированием, величина которого зависит от условий испарения.

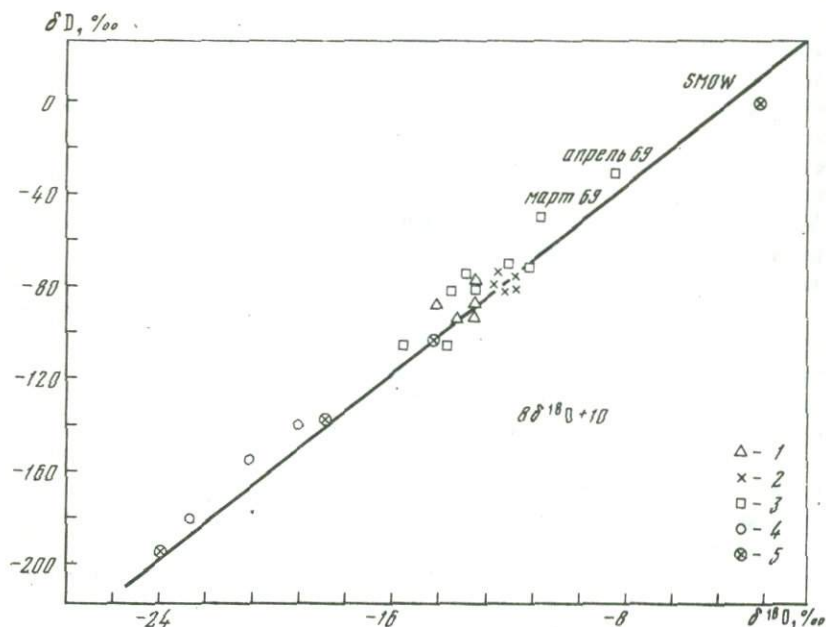
К сожалению, изотопный состав самих атмосферных паров крайне мало изучен, что связано с техническими трудностями отбора представительных образцов атмосферной влаги для изотопного анализа. Имеющиеся немногочисленные результаты согласуются с общими представлениями о характере распределения D и  $^{18}\text{O}$  в гидрологическом цикле.

Крейг и Гордон [10] исследовали изотопный состав атмосферных океанических паров из экваториальных и тропических областей Тихого и Атлантического океанов, в которых расположены глобальные источники атмосферной влаги. Концентрация  $^{18}\text{O}$  для водяного пара по меридиональному профилю в Тихом океане от 0 до  $32^\circ$  с.ш. варьирует в пределах  $3,5^0/00$  и существенно ниже (на 2–4%) концентраций пара, равновесного с местной поверхностной океанической водой. Минимальное значение  $\delta^{18}\text{O}$  и максимальное отклонение от равновесного значения ( $4,5^0/00$ ) имеют место в районе максимального испарения ( $18 - 26^\circ$  с.ш.) С уменьшением относительной влажности  $h$  наблюдается уменьшение значений  $\delta^{18}\text{O}$  (рис. 2). На диаграмме  $\delta D - \delta^{18}\text{O}$  атмосферные пары тяготеют к прямой метеорных вод ( $\delta D = 8\delta^{18}\text{O} + 10$ ) (рис. 3). Наибольшие отклонения от этой прямой характерны для паров из упомянутой области максимального испарения ( $d_{\max} = 30^0/00$ ). В среднем пары из района  $14 - 32^\circ$  с.ш. обеднены тяжелыми изотопами и имеют большие значения  $d$  по сравнению с экваториальной областью. Это можно объяснить особенностью циркуляции атмосферы в этом районе. В зоне пассатов сухой охлажденный воздух опускается к морской поверхности, вызывая интенсивное испарение. Испаряющаяся влага выносится пассатами в экваториальную область, где происходит



Р и с. 2. Зависимость содержания кислорода-18 в атмосферных парах от относительной влажности воздуха  $h$

1 – атмосферные пары экваториальных и тропических широт Тихого океана [10]; 2 – атмосферные пары, отобранные в Форт-Лами (Центральная Африка) [18] и соответствующие месяцам, в течение которых выпадали осадки; 3 – то же, для месяцев без выпадения дождей; 4 – атмосферные пары района Женевского озера [17], отобранные у поверхности воды; 5 – то же, для паров, отобранных на расстоянии 8 км от озера



Р и с. 3. Соотношение между концентрациями  $D$  и  $^{18}O$  в атмосферных парах

1 – 2 – пары из экваториальной и тропической областей Тихого океана [10] (1 –  $0-14^{\circ}$  с.ш., 2 –  $14-32^{\circ}$  с.ш.); 3 – пары, отобранные в Форт-Лами (Центральная Африка) [18]; 4–5 – пары района Женевского озера [17] (4 – пары, отобранные у поверхности воды, 5 – пары, отобранные на расстоянии 8 км от озера)

мощный конвективный подъем влажного воздуха с обильным выпадением осадков. Осушенный воздух, имеющий пониженное содержание тяжелых изотопов в водяном паре, вновь опускается в зону пассатов, где под воздействием интенсивного испарения пополняется влагой с высоким значением  $d$ . Атмосферные пары, отобранные по профилю вдоль  $20^\circ$  с.ш. в Атлантическом океане, имеют тот же порядок величин  $\delta^{18}\text{O}$  с заметно меньшими пределами вариаций ( $-9 \div -11,5\%$ ). Можно полагать, что пары, отобранные в этих областях океанов, могут быть представительными для характеристики изотопного состава основного источника влаги в глобальном кругообороте воды. Это подтверждается и близостью их изотопного состава к линии "метеорных" вод на диаграмме  $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$ . Большая протяженность меридионального профиля ( $9-32^\circ$ ) позволяет предполагать, что изотопный состав этих разовых образцов покрывает пределы сезонных вариаций водяных паров данного типа, поскольку сезонное перемещение климатических поясов океана лежит в меньшем широтном диапазоне.

Нам известны лишь две работы, в которых производились определения сезонных вариаций обоих стабильных изотопов в водяных парах над континентами. Первая посвящена изучению масштабов обмена континентальных атмосферных водяных паров с влагой, испаряющейся с поверхности Женевского озера [17]. Данные об изотопном составе водяных паров для этого района с умеренным континентальным климатом ложатся на прямую метеорных вод и обнаруживают отчетливые сезонные вариации (рис. 3). Летние образцы имеют изотопный состав, близкий к океаническим парам, зимние существенно обеднены тяжелыми изотопами, что легко объяснить удалением влаги из исходного пара при охлаждении воздуха и конденсации осадков. Пары, отобранные близ водной поверхности озера, имеют заметно меньшие колебания изотопного состава в течение года и более высокое значение  $d$  ( $\sim 20\text{‰}$ ), что характеризует вклад в региональный водяной пар локальных озерных паров. Согласно изотопным данным этот вклад заметен лишь до высоты 150 м над уровнем воды в озере.

Вторая работа, содержащая определение изотопного состава атмосферных паров в течение года, посвящена изучению водяного баланса бассейна оз. Чад изотопными методами [18]. Пробы отбирались в Форт-Лами (Республика Чад), расположенном в центре тропической Африки. Изотопный состав этих паров в среднем близок к океаническим парам тропического района. Однако имеются два образца с заметным превышением содержания  $\text{D}$  и  $^{18}\text{O}$  (относительно их среднего содержания в океаническом паре области преимущественного поступления влаги в атмосферную составляющую гидрологического цикла). Трудно сразу найти аргументированное объяснение этому факту. Отметим лишь, что эти образцы отобраны в марте и апреле 1969 г., т.е. в отрезок времени, переходный от засушливого к влажному периоду в этом географическом районе и характеризующийся перестройкой атмосферной циркуляции и заменой континентального тропического воздуха морским экваториальным.

Соотношение между изотопным составом атмосферной влаги и относительной влажностью воздуха этих двух континентальных станций, рез-

ко отличающихся по климатическим условиям, не похоже на соответствующее соотношение для океанических водяных паров (рис. 2). В районах умеренных широт отчетливо проявляется обратная зависимость — уменьшение  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$  с ростом  $h$ . Ту же тенденцию можно проследить и в аридном районе Африки, если исключить из рассмотрения образцы, отобранные в период, когда осадки вообще не выпадали. Это объясняется, по-видимому, тем, что изотопный состав образцов пара континентального в меньшей степени подвержен влиянию потока пара с поверхности Земли по сравнению с океаническими и определяется в основном общими процессами циркуляции атмосферы, влияющими на вероятность и интенсивность выпадения осадков.

Все приведенные данные относятся к изотопному составу водяного пара в приповерхностном слое атмосферы и не могут характеризовать изотопный состав влаги всего атмосферного столба. Как отмечалось выше, содержание тяжелых изотопов в атмосферных парах должно убывать с высотой вместе с уменьшением удельной влажности воздуха. Измерения концентраций D и  $^{18}\text{O}$  в атмосферных осадках с разных высот подтверждают это. Скорость убывания содержания тяжелых изотопов определяется условиями конденсации осадков в облаках и масштабами обмена осадков с атмосферной влагой ниже облачного слоя.

Предположение о возможности расчета уменьшения концентраций D и  $^{18}\text{O}$  в атмосферной влаге с высотой по формуле Релея (2) не подтвердилось фактическими данными, полученными на основе анализа изотопного состава атмосферных осадков. Эрикссон [15] предложил более сложную формулу, учитывающую содержание жидкой воды в облаке и вертикальное турбулентное перемешивание атмосферы:

$$R = R_0 e^{\lambda (\alpha_e - 1) Z}.$$

Здесь  $\alpha_e$  — эффективный фактор фракционирования, связанный с равновесным фактором  $\alpha$  соотношением

$$\alpha_e = \frac{\alpha}{1 + (\alpha - 1) \frac{g_e}{g}},$$

где  $\frac{g_e}{g}$  — отношение величины удельной влажности жидкой воды в атмосфере к величине общей удельной влажности.

Убывание значений  $R$  по формуле Эрикссона более медленное, чем по формуле простой релеевской конденсации.

Проверка этого соотношения по данным изотопного состава атмосферных осадков, проведенная Эрикссоном, показала, что наряду со случаями соответствия наблюдаемых данных его формуле имеют место случаи убывания даже более быстрого, чем по формуле Релея.

Единственные данные о содержании D в самих атмосферных парах с разных высот были опубликованы Эххальтом и Остлундом [13]. Ими исследовалось вертикальное распределение дейтерия во влаге облачного слоя полосы дождя тропического урагана (от высоты 300 м до 3 км).

Оказалось, что в облачном слое содержание D в парах воды уменьшается с высотой гораздо быстрее, чем по формуле Релея. Наиболее быстрое убывание наблюдается в области максимальной интенсивности дождя, превышающее в 3 раза убывание по формуле Релея. Вне облачного слоя в нормальной тропической атмосфере концентрации D уменьшаются также быстрее, чем предсказывается релеевской формулой.

Такие большие градиенты изотопных концентраций в атмосферном паре с высотой объясняются, видимо, особенностями циркуляции тропической атмосферы, характеризующейся мощными восходящими и нисходящими вертикальными потоками воздуха. В области развития интенсивных восходящих потоков и образования кучевых облаков возможен изотопный обмен между падающими вниз каплями и поднимающимся водяным паром, который увеличивает фракционирование изотопов между жидкой и газообразной фазой и создает высокий градиент концентраций D и  $^{18}\text{O}$  в атмосферной влаге.

Крейг и Гордон [10] провели несколько измерений концентраций  $^{18}\text{O}$  в океанических атмосферных парах, отобранных на двух разных высотах близ поверхности моря (2–3 м и 13–15 м над поверхностью). Изотопный состав кислорода практически был одинаков для каждой пары образцов, отобранных в нескольких районах открытого океана и континентальных морей. Это позволило авторам сделать вывод, что удельная влажность, усредненная за время порядка 1 часа, не отличается более чем на 1% для двух уровней отбора образцов. Непосредственные измерения удельной влажности на таких высотах над уровнем моря сопровождаются ошибками, превышающими 1%.

Конденсация водяного пара в атмосфере приводит к образованию облаков, из которых при наличии определенных условий выпадают атмосферные осадки. Причиной конденсации водяного пара в атмосфере практически всегда является охлаждение воздуха.

Изотопный состав атмосферных осадков зависит от изотопного состава конденсирующихся атмосферных паров, температуры конденсации, влияющей на величину коэффициента разделения изотопов при фазовых переходах, способа и степени охлаждения исходных паров, а также от характера и масштабов взаимодействия между выпадающими осадками и окружающим воздухом ниже уровня облаков.

Поэтому практически невозможно проинтерпретировать изотопный состав отдельного ливня. В то же время изучение изотопного состава атмосферных осадков, распределенных во времени и в пространстве, обнаруживает отчетливые закономерности, которые могут быть объяснены на основе современных представлений о переносе воды в атмосфере и данных о фракционировании изотопов водорода и кислорода при фазовых переходах воды.

Материалом для выявления основных закономерностей распределения D и  $^{18}\text{O}$  в атмосферных осадках послужили данные изотопного анализа образцов, отбираемых в соответствии с международной глобальной программой "Изотопы в осадках", проводимой под эгидой МАГАТЭ/ВМО. Программа включает в себя отбор с 1961 г. среднемесячных проб осадков более чем на 100 островных и континентальных станциях

земного шара (сетью МАГАТЭ/ВМО не были охвачены территории СССР и КНР).

В 1964 г. была опубликована работа Дансгаарда [12], обобщившего данные двухлетних определений D и  $^{18}\text{O}$  по программе "Изотопы в осадках".

Закономерности распределения, выявленные Дансгаардом по результатам проб сети и работам других исследователей, рассмотрены на основе физических моделей фракционирования изотопов водорода и кислорода. В последующих работах, содержащих данные изотопного состава атмосферных осадков, результаты и выводы, полученные Дансгаардом, либо просто используются при решении различных задач гидрологии изотопными методами, либо уточняются и развиваются с учетом конкретных региональных или локальных условий.

При рассмотрении концентраций  $^{18}\text{O}$  и D в среднегодовых атмосферных осадках на 38 умеренно континентальных и островных станциях, лежащих в основном в Северной Атлантике, Дансгаард отметил линейную корреляцию между изотопным составом и среднегодовой температурой воздуха на станции на уровне земли:

$$\delta^{18}\text{O} = 0,69 t_A - 13,6^{\circ}/\text{‰},$$

$$\delta\text{D} = 5,6 t_A - 100^{\circ}/\text{‰},$$

где  $t_A$  — температура воздуха в  $^{\circ}\text{C}$ .

Изотопный состав среднегодовых осадков не подвержен влиянию таких метеорологических факторов, как степень охлаждения осадкообразующих воздушных масс, температура концентрации в облаке и т.д., и определяется общим стационарным характером циркуляции атмосферы.

Уменьшение температуры атмосферы, коррелирующей в первом приближении с температурой воздуха на поверхности, вызывает уменьшение влагосодержания атмосферы. Удаление из атмосферы влаги, непрерывно поступающей из областей повышенного испарения путем конденсации при охлаждении, сопровождается обеднением тяжелыми изотопами остающейся паровой фазы. Температурный эффект изотопного состава среднегодовых осадков в первом приближении отражает уменьшение содержания D и  $^{18}\text{O}$  в атмосферной влаге данного географического пункта.

Соотношение, полученное Дансгаардом, не является универсальным. Даже в рамках простейшей рассмотренной модели с непрерывным локализованным поступлением влаги в атмосферу и удалением ее при конденсации за счет охлаждения соотношение между изотопным составом осадков и температурой зависит от исходной концентрации D и  $^{18}\text{O}$  во влаге источника, а также способа охлаждения воздуха. При сопоставлении данных об изотопном составе осадков на невысокогорных станциях можно рассматривать изобарическое охлаждение, в противном случае следует иметь в виду адиабатическое охлаждение, которое, как упоминалось выше, менее эффективно фракционирует изотопы.

Дансгаард выполнил ряд расчетов значений  $\frac{d\delta D}{dt}$  и  $\frac{d\delta^{18}O}{dt}$  в релеевских процессах при изобарическом и адиабатическом охлаждении насыщенного воздуха на 20° и 40° для начальных температур 0°, 20° и 40°. Например, вычисленные значения  $\frac{d\delta^{18}O}{dt}$  для изобарического охлаждения лежат в области от 0,4 до 0,97. В частности, для изобарического охлаждения от 20 до 5°C  $\frac{d\delta^{18}O}{dt} = 0,66$ , что позволило Дансгаарду сделать вывод о том, что конденсация при кругообороте природных вод отчасти соответствует простым релеевским процессам.

Браун [8] исследовал содержание дейтерия атмосферных осадков и поверхностных вод Канады. Изотопный состав среднегодовых осадков на 14 станциях оказался связанным со среднегодовой температурой соотношением

$$\delta D = 10,5 t_A - 140^0 /_{00}.$$

Значение  $\frac{d\delta D}{dt}$  у Брауна заметно выше, чем приведенное Дансгаардом,

что, по-видимому, связано с континентальным климатом центральной части Канады. Испарение падающих капель дождя ниже уровня облаков в теплое время года в континентальных областях должно вызывать дополнительное обогащение осадков тяжелыми изотопами (по сравнению с морскими районами) и увеличивать значение  $\frac{d\delta D}{dt}$ . Это подтверждается приведенными Брауном соотношениями между концентрацией D и температурой, усредненной для теплого и холодного сезонов:

для зимних месяцев

$$\delta D = 8,4 t_W - 68^0 /_{00},$$

для летних

$$\delta D = 21,5 t_S - 347^0 /_{00}.$$

Возможное объяснение высоких значений  $\frac{d\delta D}{dt}$  для летних месяцев дано выше. В зимние месяцы, когда этот эффект отсутствует, значение  $\frac{d\delta D}{dt}$  гораздо меньше указанного и близко к значению, вычисленному Дансгаардом для изобарического охлаждения воздуха от 0 до 20° и равно-

В работе Г.А. Малюк и др. [4] приведены результаты определения концентраций D и  $^{18}\text{O}$  в атмосферных осадках на 10 пунктах Украины и Молдавии. Для среднегодовых значений авторы дают следующие соотношения этих величин:

$$\delta D = 5,3 t_A - 108^0 /_{00},$$

$$\delta^{18}\text{O} = 0,5 t_A - 13,5^0 /_{00}.$$

Данные по дейтерию близки к результатам Дансгаарда. Отсутствие на территории Украины и Молдавии климатических контрастов, характерных

для Канады, объясняет невысокие значения  $\frac{d\delta D}{dt}$ . Вызывает сомнение

значение  $\frac{d\delta D}{d\delta^{18}\text{O}} = 106$ , получаемое из приведенных выше соотношений.

Это значение трудно объяснить, тем более, что сами авторы приводят следующее уравнение для изотопного состава среднегодовых осадков:

$$\delta D = 8,5\delta^{18}\text{O} + 17^0 /_{00}.$$

В этом случае  $\frac{d\delta D}{d\delta^{18}\text{O}} = 8,5$ . Возможно, различие этих коэффициентов

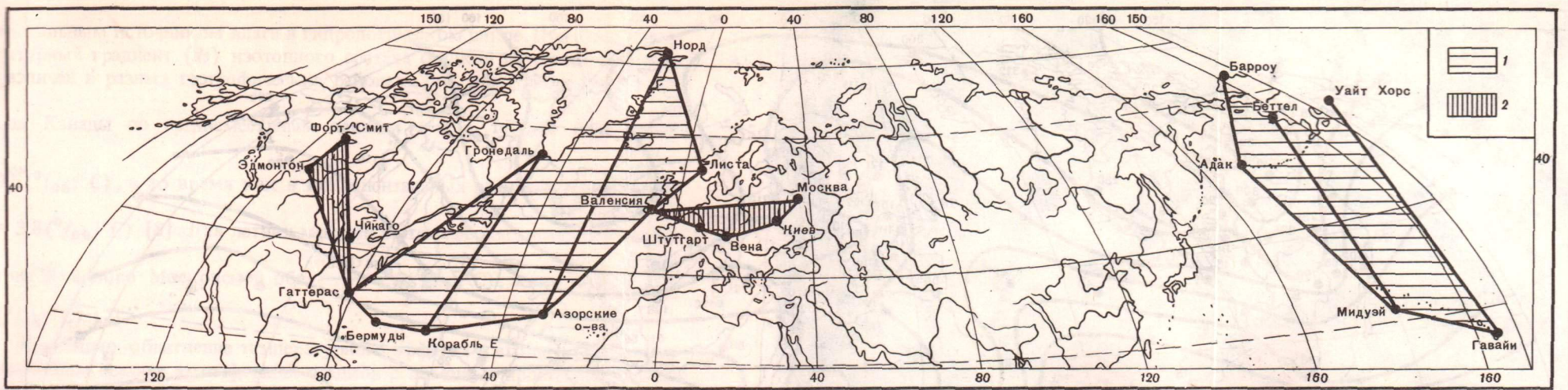
лежит в пределах статистической погрешности, обусловленной относительно невысокой точностью изотопных анализов, приводимых Г.А. Малюк и др. [4].

Имеющиеся данные показывают, что следует с большой осторожностью относиться к попыткам использовать эмпирические формулы подобного типа, полученные для определенных климатических условий, при оценке изотопного состава осадков по среднегодовой температуре других климатических районов.

Модификациями температурного эффекта в распределении изотопного состава атмосферных осадков являются широтный и высотный эффекты. Широтный эффект для океанических атмосферных осадков служит причиной разной корреляции между соленостью и изотопным составом поверхностных океанических вод различных широтных зон. Уменьшение содержания D и  $^{18}\text{O}$  в атмосферных осадках с увеличением высоты отобранных образцов объясняется уменьшением влагосодержания атмосферы с высотой. Мозер и Штихлер [26] дают, например, следующее значение уменьшения концентрации D с высотой в свежевывавшем снеге в Альпах:

$$\Delta\delta D = -4,0 \pm 1,0^0 /_{00} / 100 \text{ м}.$$

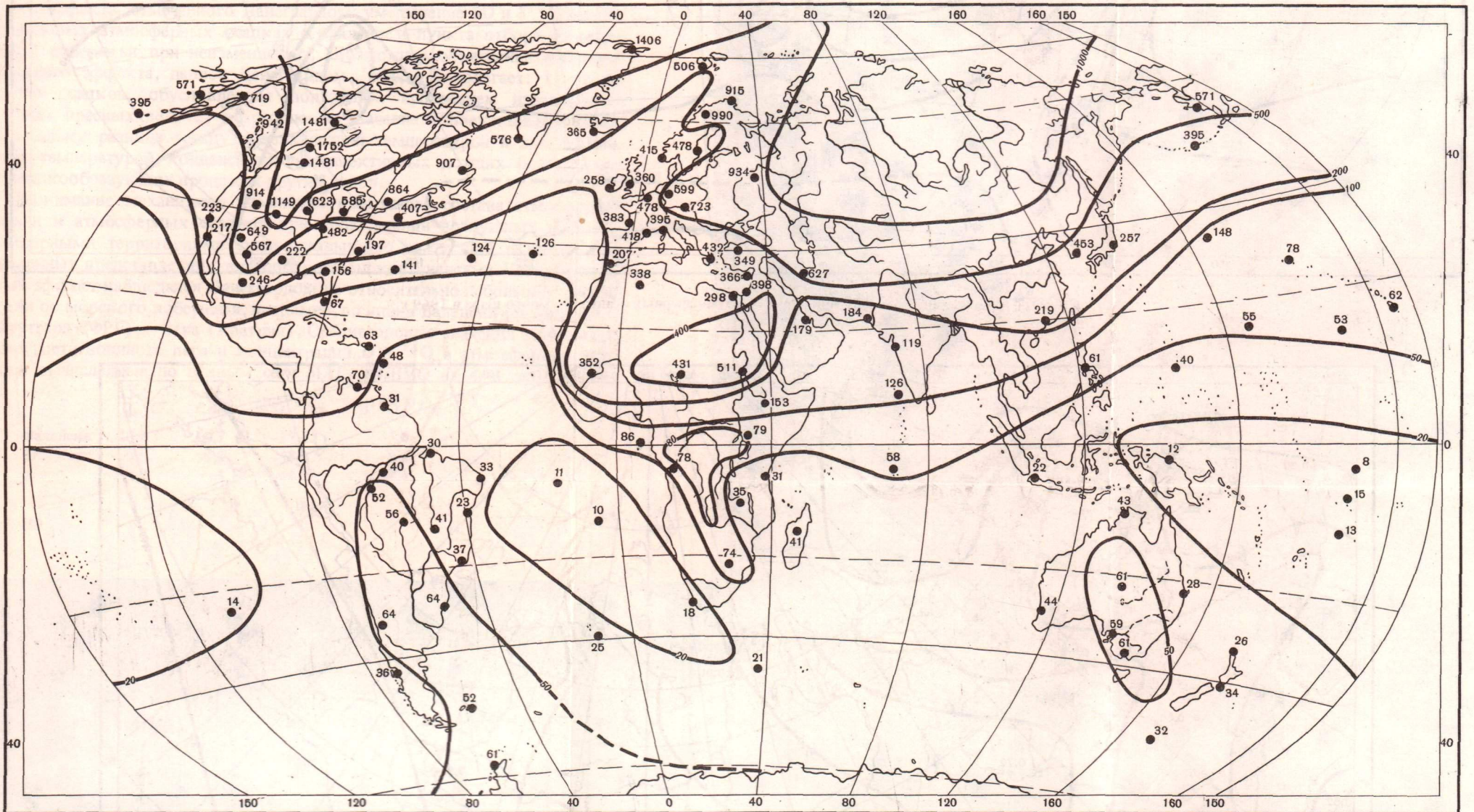
Те же причины лежат в основе сезонных вариаций изотопного состава среднемесячных атмосферных осадков для станций, расположенных в умеренных и полярных широтах, где изменение температурного режима и степени увлажнения атмосферы от зимы к лету отражает, по существу, сезонные перемещения широтных поясов высокого давления, являющихся



Р и с. 4. Географическое положение станций, выбранных для сопоставления изотопного состава атмосферных осадков и влагосодержания атмосферы в различных типах атмосферного переноса

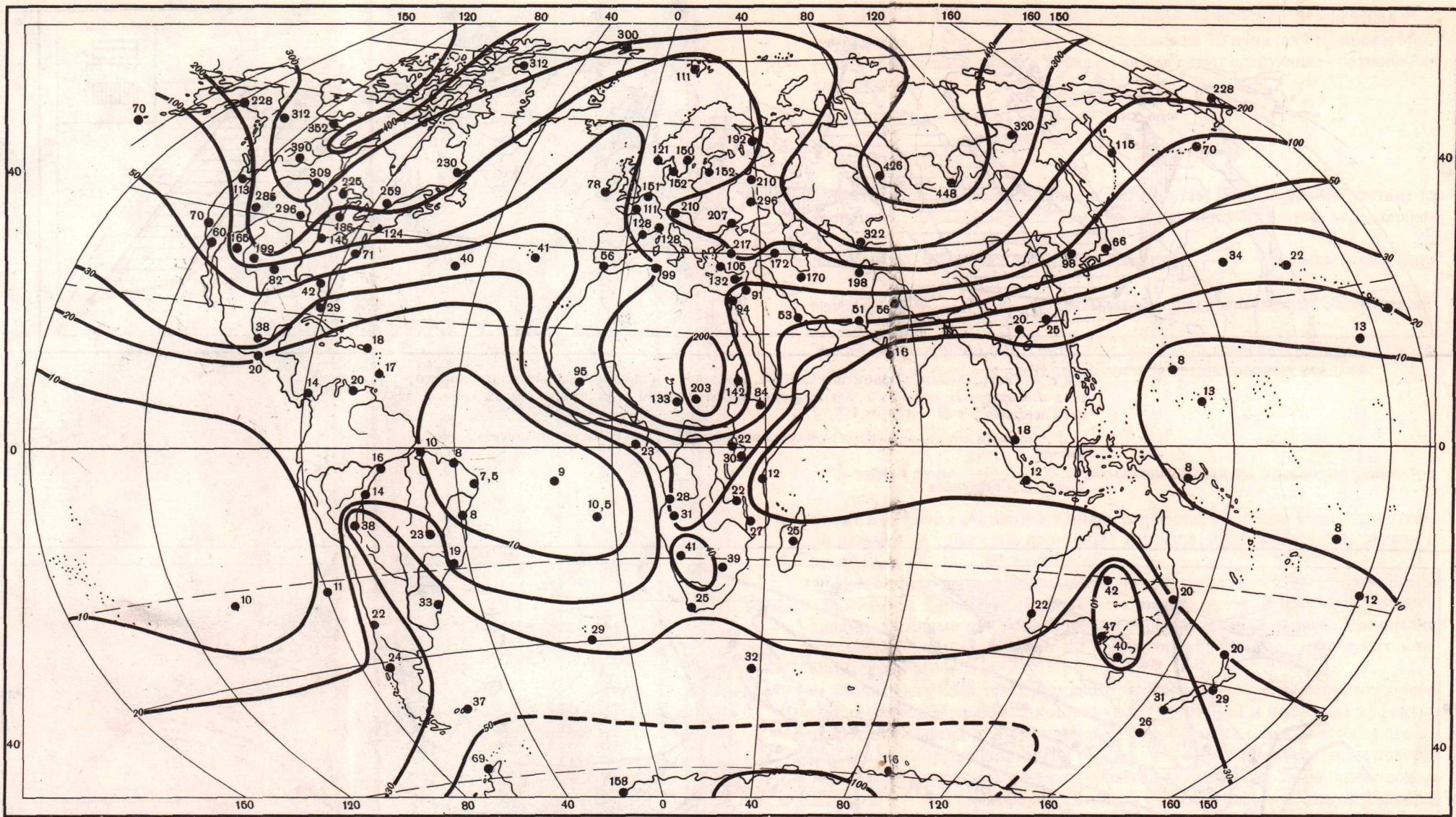
1 — области меридионального океанического переноса; 2 — области континентального переноса

К ст. В.С. Брезгунова

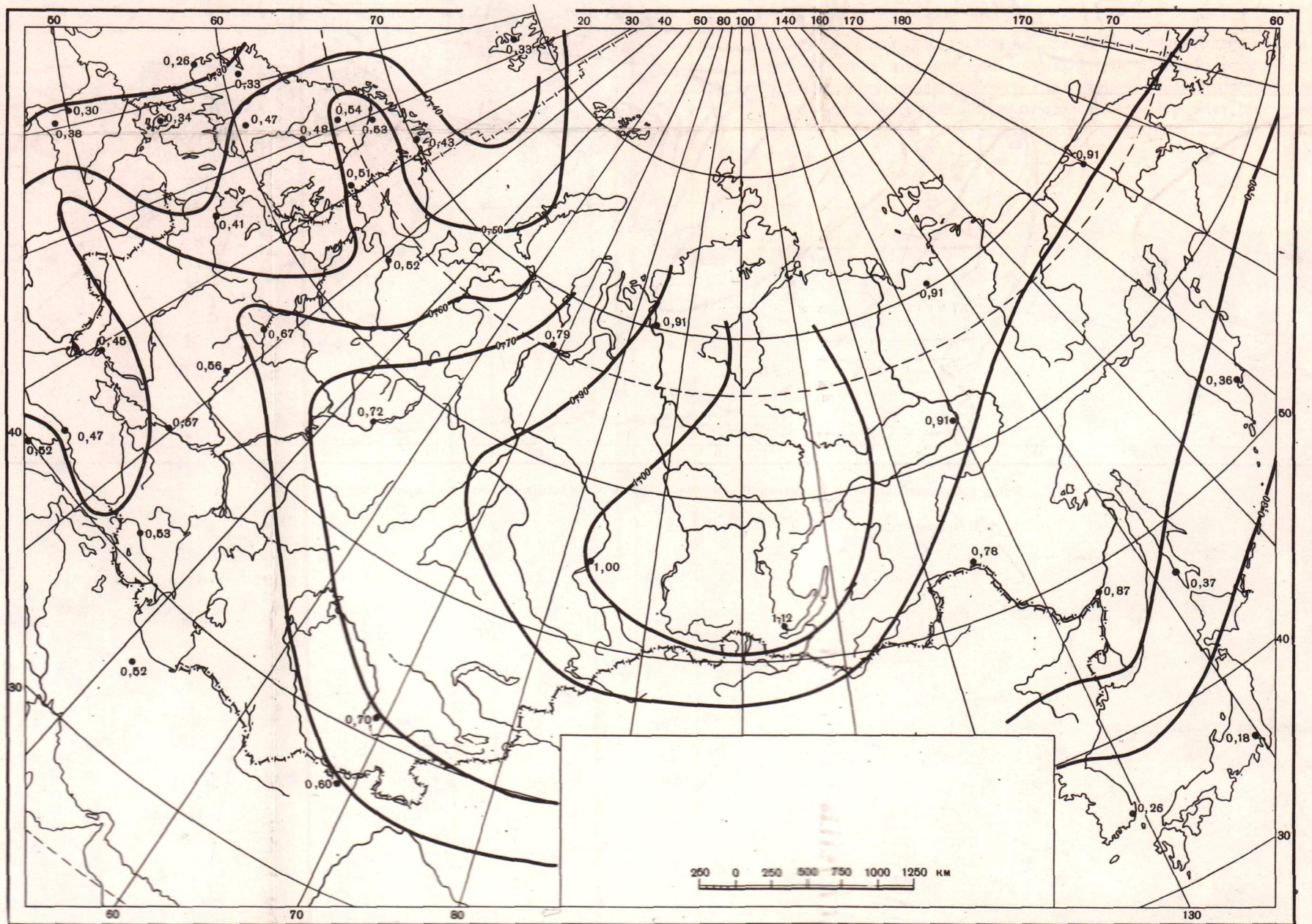


Р и с. 1. Среднегодовые концентрации трития в атмосферных осадках Земного шара в 1965 г.

К ст. В.В. Романова



Р и с. 2. Среднегодовые концентрации трития в атмосферных осадках Земного шара в 1969 г.



Р и с. 8. Распределение концентрации трития в атмосферных осадках над территориями СССР в 1969–1974 гг.

К ст. В.В. Ромашова

глобальным источником влаги в гидрологическом цикле. При этом температурный градиент ( $ds$ ) изотопного состава осадков от сезона к сезону различен в разных географических районах. Так, для прибрежных районов

Канады по среднемесячным данным  $\frac{d\delta D}{dt}$  в течение года равно

$0,6 (^{\circ}/_{00}/^{\circ}C)$ , в то время как в континентальных районах страны  $\frac{d\delta D}{dt} =$

$= 3,8 (^{\circ}/_{00}/^{\circ}C)$  [8]. Для летних месяцев в атмосферных осадках на полигоне Шемилово Московской обл.

$\frac{d\delta D}{dt} = 6 (^{\circ}/_{00}/^{\circ}C)$ , а для зимних 2–3

$(^{\circ}/_{00}/^{\circ}C)$  [2].

Как видно, объяснение температурного эффекта и его модификаций в изотопном составе атмосферных осадков с помощью простейшего механизма, рассматривающего единый локальный источник атмосферной влаги и уменьшение влагосодержания атмосферы за счет конденсации атмосферных осадков при охлаждении, является весьма грубым, поскольку в нем не учитываются также заведомо важные для формирования изотопного состава осадков процессы, как взаимодействие с другими источниками влаги синим изотопным составом и изменение концентраций D и  $^{18}O$  в осадках ниже облачного слоя при взаимодействии с окружающим воздухом.

Особенно отчетливо это проявляется в существовании континентального эффекта, отмеченного Дансгаардом: уменьшение  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  в среднегодовых атмосферных осадках с удалением пункта отбора от морского побережья при неизменной  $t_A$ . Возможное объяснение континентального эффекта, данное Дансгаардом [12], предполагает: 1) увеличение осадков, обусловленное повторным испарением изотопически легких пресных вод; 2) возрастающее значение конвективных дождей, поскольку разница между поверхностной температурой и действительной температурой конденсации в конвективных дождях больше, чем в осадкообразующих процессах других типов.

Понимание механизмов изменения изотопного состава атмосферной влаги и атмосферных осадков при прохождении воздушных масс над обширными территориями суши чрезвычайно важно для развития современных представлений о влагообороте над континентами. Континентальный эффект наблюдался Дансгаардом на относительно небольшом расстоянии от морского побережья, например, по линии Валенсия (Ирландия) – Штутгарт (ФРГ) – Вена (Австрия). Среднегодовые значения температур, упругости водяного пара и концентраций D и  $^{18}O$  в атмосферных осадках, вычисленные по данным сети МАГАТЭ/ВМО на 4–6 лет, таковы:

	$t_A, ^{\circ}C$	$P, m\delta$	$\delta D, ^{\circ}/_{00}$	$\delta^{18}O, ^{\circ}/_{00}$
Валенсия	10,8	10,7	-37,15	-5,6
Штутгарт	9,5	8,8	-58,2	-8,1
Вена	9,8	8,5	-68,8	-9,4

Как видно, линейная корреляция со среднегодовой температурой нарушается. Для понимания механизма фракционирования стабильных изотопов водорода и кислорода необходимо от среднегодовых значений перейти к рассмотрению взаимосвязи между изотопными данными и упругостью пара, характерной для разных сезонов, поскольку фракционирование изотопов в процессе образования атмосферных осадков на континентальных станциях умеренных и полярных широт зимой и летом существенно различно. Сравнение содержания изотопов водорода в осадках июля по данным сети МАГАТЭ/ВМО на станциях рассмотренного выше континентального профиля дает следующие значения  $\delta D$ : Валенсия (по 4 годам) —  $33\text{‰}$ , Штутгарт (по 5 годам) —  $43\text{‰}$ , Вена (по 7 годам) —  $38\text{‰}$  — и ставит под сомнение второе объяснение Дансгаарда, касающееся уменьшения  $\delta D$  в среднегодовых осадках по направлению внутрь континента за счет возрастания роли конвективных осадков, являющихся чисто летним феноменом.

Недостаточно убедительным представляется и первое объяснение Дансгаарда, постулирующее облегчение атмосферной влаги над континентами за счет поступления потока испарения с подстилающей поверхности. Эрикссон [15] указывал, что поступление влаги в атмосферу с поверхности суши обусловлено в основном испарением с почвенной поверхности и транспирацией растениями — процессами, которые фракционируют очень небольшой резервуар континентальной влаги, содержащейся в верхних слоях почвы и листьях растений, и возвращают в атмосферу пар, имеющий изотопный состав местных грунтовых вод, который для умеренных широт очень незначительно отличается от изотопного состава среднегодовых атмосферных осадков. Испарение с поверхности бессточных водоемов, как усыхающих в летнее время, так и имеющих постоянный уровень, также поставляет в течение года в атмосферу пар, имеющий изотопный состав среднегодовых осадков на площади водосбора водоема, поскольку в годовом цикле бессточные области являются замкнутой системой, где объем осадков равен объему испарения. Небольшое обеднение дейтерием и  $^{18}\text{O}$  потока атмосферного пара с континента по сравнению с их средним содержанием в атмосферных осадках возможно в областях, имеющих сток в океан, при испарении в процессе поверхностного стока воды и нахождении ее в открытых проточных водоемах. Это обеднение должно быть равно обогащению тяжелыми изотопами водорода и кислорода воды, стекающей с континента в океан. При этом должны учитываться доли упомянутого выше испарения в общем испарении с поверхности суши и соотношение между величинами испарения, атмосферных осадков и стока данного бассейна. То, что эти эффекты невелики, подтверждается данными Дансгаарда [12], который не обнаружил различия в изотопном составе двух проб воды реки Нил, разделенных расстоянием в 3000 км и временным интервалом отбора в 2 недели в период, когда на этом участке реки отсутствует питание за счет атмосферных осадков и притоков.

Большую информацию об особенностях процессов, формирующих изотопный состав осадков при переносе влаги над поверхностью океана и суши, дает рассмотрение распределения концентраций D и  $^{18}\text{O}$  в среднемесячных атмосферных осадках на морских и континентальных станциях в

январе и июле, характеризующих зимние и летние условия переноса влаги в атмосфере. Как отмечалось ранее, интерпретация изотопного состава атмосферных осадков в различных географических пунктах как индекса эволюции атмосферной влаги затрудняется возможным взаимодействием жидких капель дождя с атмосферным воздухом ниже уровня облаков. Масштаб этого взаимодействия, влияющего на содержание D и  $^{18}\text{O}$  в осадках, весьма различный в разных географических районах и может существенно меняться от сезона к сезону. Так, для станций умеренных и полярных широт можно предположить, что в зимнее время изотопный состав атмосферных осадков практически не меняется при прохождении их через слои атмосферы ниже облаков из-за незначительного испарения. В случае выпадения снега можно говорить о полном отсутствии изменения изотопного состава осадков ниже облачного слоя, поскольку испарение воды в твердом состоянии не сопровождается изменением ее изотопного состава. Поэтому можно предполагать, что распределение изотопного состава осадков в зимние месяцы в различных географических пунктах умеренных и полярных широт отражает, по существу, распределение изотопного состава атмосферной влаги. Поскольку в холодное время года значительно уменьшается интенсивность влагообмена между атмосферой и подстилающей поверхностью (для площадей, покрытых снегом или льдом, можно говорить об отсутствии обмена), следует ожидать, что распределение стабильных изотопов в зимнее время года в полярных и умеренных широтах, а на континентах в особенности, будет соответствовать простой модели релейской конденсации.

Согласно Эрикссону [15], в этом случае атмосферный состав осадков связан с влагосодержанием атмосферы дифференциальной формулой (6) и интегральными формулами (7) и (8) для адвективного и вихревого переноса соответственно.

Отметим, что вихревой перенос характеризуется более медленным обеднением атмосферной влаги тяжелыми изотопами водорода и кислорода с уменьшением влагосодержания атмосферы, чем адвективный перенос.

Рассмотрение изотопного состава среднемесячных осадков для января и июля для некоторых морских и континентальных станций северного полушария в зависимости от среднемесячных значений упругости водяного пара на этих станциях позволяет отметить некоторые закономерности в распределении изотопного состава атмосферных осадков, которые не проявляют себя при рассмотрении среднегодовых значений.

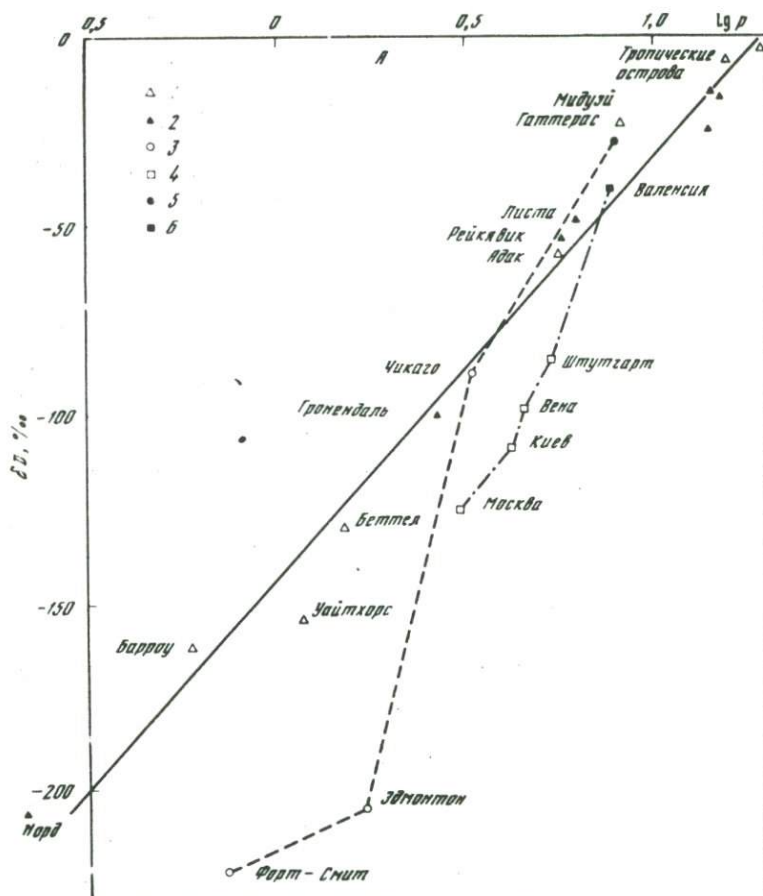
На рис. 4 (вкл.) указаны положения рассматриваемых станций. Выбор станций произведен с учетом возможности наблюдения изменений изотопного состава осадков в теплое и холодное время года для указанных ниже видов атмосферного переноса.

1. Меридиональный перенос над океаном из тропической в полярную область.

Над Атлантическим океаном (островные и прибрежные станции): Бермудские острова, Гаттерас, корабль погоды Е, Азорские острова, Валенсия, Листа, Гронендаль, Рейкьявик, Норд.

Над Тихим океаном: Гавайи, Мидуэй, Адак, Беттел, Борроу.

2. Континентальный перенос.



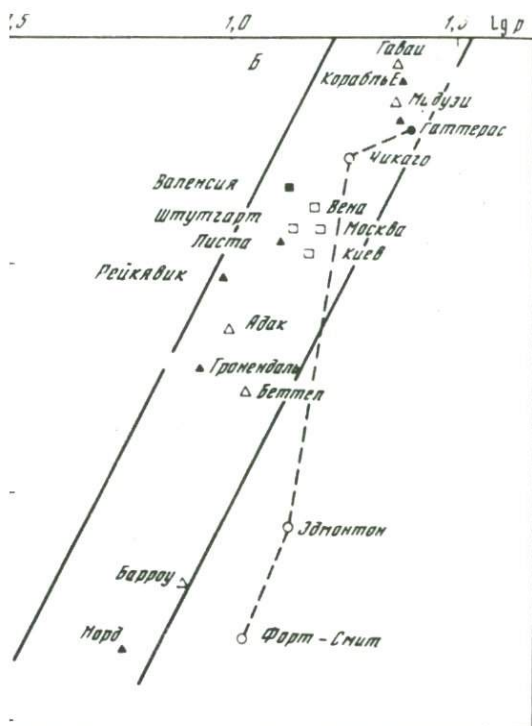
Р и с. 5. Взаимосвязь между  $\delta D$  атмосферных осадков и логарифмом упругости водяного пара для выбранных станций, характеризующая океанический и континентальный перенос атмосферной влаги в зимнее время года ( $\delta D$  и  $\lg p$  – многолетние средние для января) (А) и в летнее время года ( $\delta D$  и  $\lg p$  – многолетние средние июля месяца) (Б)

1, 2 – соответственно станции в области океанического меридионального переноса в Тихом и Атлантическом океанах; 3, 4 – соответственно станции континентального профиля Северо-Американского и Европейского; 5 – береговая начальная станция Северо-Американского профиля; 6 – береговая начальная станция Европейского профиля

Зональный перенос над территорией Европы: станции Валенсия, Штутгарт, Вена, Киев, Москва.

Меридионально-зональный перенос над Северной Америкой: станции Гаттерас, Чикаго, Эдмонтон, Форт-Смит.

Выбор этих станций сделан в предположении существования генетической связи между ними, определяемой единством источника влаги для всех станций – влаги из тропических областей океана.



Г и с. 5. (окончание)

американского континентального профиля источником влаги для европейского, предполагается влага Атлантики, так Энтон и Форт-Смит расположены на западной стороне Коритительной мере испытывают влияние тихоокеанской влаги станции расположены на высоте не выше 300 м над сключение составляет Эдмонтон — 670 м), так что высотных невелики и можно полагать, что для каждой станции пругость водяного пара пропорциональна влагосодержа-

центрация дейтерия в среднемесячных осадках январия станций отложена в зависимости от логарифма упругара ( $\lg p$ ). Значения  $\delta D$  для зарубежных станций вычислелм многолетних наблюдений по программе МАГАТЭ/ВМОю 1969 г. (в среднем по 5 — 6-летним данным). Сезонные а взяты из работы Г.А. Малюк и др. [4] и представляют з зимних осадков на метеостанции Тетерева Киевской 71 гг. Значение  $\delta D$  для Москвы получено по результатам актеризует изотопный состав водорода в зимних осадках лово Московской обл., по данным режимных наблю- 974 гг. Значения  $p$  для отечественных станций взяты по днесезонным данным.

Для зимних данных отчетливо проявляется два вида линейной зависимости  $\delta D$  от  $\lg p$  для морских и континентальных станций. Точки обоих океанических профилей характеризуются линейной зависимостью типа

$$\delta D = 106 \lg p - 138^{\circ}/\text{оо}$$

(коэффициент корреляции  $r = 0,97$ ).

Данные обоих континентальных профилей соответствуют прямой

$$\delta D = 193 \lg p - 215^{\circ}/\text{оо}$$

( $r = 0,88$ ).

Рассмотренный отдельно европейский зональный профиль дает зависимость

$$\delta D = 210 \lg p - 232^{\circ}/\text{оо}$$

( $r = 0,98$ ),

а североамериканский —

$$\delta D = 210 \lg p - 211^{\circ}/\text{оо}$$

( $r = 0,83$ ).

Как видно, континентальный перенос по сравнению с океаническим сопровождается заметно большим обеднением атмосферных осадков тяжелыми изотопами, при одинаковом уменьшении влагосодержания (см: Форт-Смит — Барроу, Беттель — Эдмонтон, Штутгарт — Рейкьявик на рис. 5, А). Это может быть объяснено тем, что влагообмен между тропическими и умеренными широтами носит турбулентный характер, в то время как зональный перенос в умеренных широтах является в основном адвективным и более эффективно фракционирует стабильные изотопы.

Отметим, что на высокоширотных океанических станциях (в Атлантическом океане граничной станцией выбрана Валенсия, в Тихом — Адак)

скорость убывания  $\delta D$  с  $\lg p$  несколько больше ( $\frac{d\delta D}{d\lg p} = 104$ ), чем на низкоширотных ( $\frac{d\delta D}{d\lg p} = 90$ ), что может свидетельствовать о затухании турбулентных процессов в нижних слоях атмосферы в направлении к полюсу.

Наиболее высокое значение  $\frac{d\delta D}{d\lg p} = 210$  отмечено для зонального европейского профиля Валенсия — Москва. Предполагая перенос в этом направлении зимой чисто адвективным и пренебрегая в это время года изотопными процессами обмена осадков после их выведения из облачного слоя с нижележащим воздухом, а также взаимодействием атмосферной влаги с подстилающей поверхностью, оценим значение  $\alpha$  из формулы (7). Получаем  $\alpha = 1,09$ , что соответствует температуре около  $10^{\circ}\text{C}$ . Эта температура выше, чем ожидаемая средняя температура конденсации в январе на профиле Валенсия — Москва (при  $0^{\circ}$   $\alpha = 1,06$ ). Однако полученные результаты показывают, что рассмотренные нами простейшие модели фракционирования изотопов достаточно хорошо согласуются с общей картиной глобального влагопереноса в зимнее время года.

Континентальный перенос в направлении Гаттерас — Чикаго — Эдмонтон — Форт-Смит, по-видимому, в большей степени, чем зональный перенос над Европой, сопровождается турбулентным перемешиванием, поскольку  $\frac{d\delta D}{d \lg p}$  несколько меньше для североамериканских станций, в то время как

более низкие январские температуры этих станций должны давать более высокие значения  $\alpha$  в формуле (7), а следовательно, и большую скорость убывания  $\delta D$  с уменьшением  $\lg p$ .

Данные июльских значений  $\delta D - \lg p$  существенным образом отличаются от январских. Здесь можно отметить следующее.

1. Отсутствует континентальный эффект на профиле Валенсия — Москва, где значения  $\delta D$  и  $\lg p$  весьма однородны. К этой группе точек тяготеет и станция Листа, расположенная на западном побережье Норвегии.

2. Точки областей океанического переноса имеют несколько больший разброс и выражаются линейной зависимостью типа

$$\delta D = 174 \lg p - 219^0/00 \\ (r = 0,93).$$

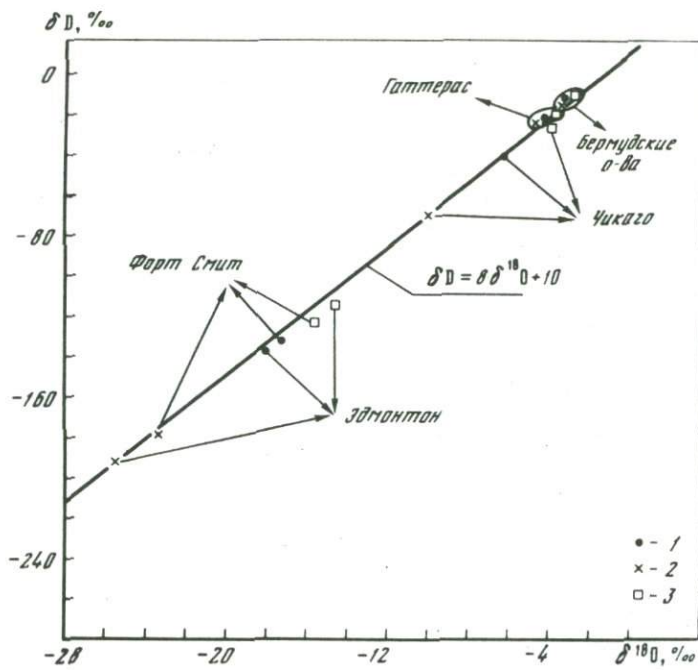
3. На североамериканском профиле наблюдается максимальная скорость уменьшения  $\delta D$  от  $\lg p$ , что соответствует линейной зависимости типа

$$\delta D = 313 \lg p - 456^0/00 \\ (r = 0,97).$$

Однородный изотопный состав атмосферных осадков европейских континентальных станций еще раз подтверждает, что континентальный эффект среднегодовых осадков не является феноменом теплого времени года, а обусловлен скорее уменьшением влагосодержания над континентами зимой. Отметим также, что влагообмен атмосферы с поверхностью суши, наиболее интенсивный в летнее время и происходящий без заметного влагосодержания атмосферы, не приводит к значительному изменению изотопного состава атмосферной влаги, как об этом можно судить по изотопному составу атмосферных осадков.

Более высокая скорость убывания  $\delta D$  в летних атмосферных осадках с уменьшением  $\lg p$  для станций океанических и североамериканского континентального профилей по сравнению с зимними может быть объяснена дополнительным фракционированием при испарении в теплое время года падающих капель дождя ниже уровня облаков. Это испарение вызывает дополнительное обогащение жидкой фазы и, следовательно, большее обеднение остающегося в атмосфере водяного пара.

О существенном влиянии испарения падающих капель в летнее время на изотопный состав атмосферных осадков в умеренных широтах говорит положение точек, характеризующих изотопный состав атмосферных осадков разных сезонов на диаграмме  $\delta D - \delta^{18}O$ . На рис. 6. представлены концентрации  $D$  и  $^{18}O$  среднегодовых, средневзвешенных зимних и средневзвешенных летних (по среднемесячным данным сети МАГАТЭ/ВМО, зима охватывает октябрь — март, а лето — апрель — сентябрь) атмосферных



Р и с. 6. Соотношение между концентрациями D и  $^{18}\text{O}$  в усредненных годовых, зимних и летних осадках станций Северной Америки

1 — среднегодовые данные; 2 — данные зимних месяцев; 3 — данные летних месяцев; Форт Смит:  $d_r = 5,0$ ,  $d_3 = 7,3$ ,  $d_{\text{л}} = 0,5$ ; Гаттерас:  $d_r = 12,5$ ,  $d_3 = 13,5$ ,  $d_{\text{л}} = 11,1$ ; Бермудские о-ва:  $d_r = 10,3$ ,  $d_3 = 10,6$ ,  $d_{\text{л}} = 10,2$ ; Чикаго:  $d_r = 8,8$ ,  $d_3 = 10,3$ ,  $d_{\text{л}} = 6,6$ ; Эдмонтон:  $d_r = 5,3$ ,  $d_3 = 12,0$ ,  $d_{\text{л}} = 3,6$

осадков североамериканского профиля. Для континентальных станций отмечается сдвиг летних данных вправо от прямой Крейга, т.е. происходит увеличение значения параметра  $\bar{d} = \delta D - 8\delta^{18}\text{O}$  в летних осадках ( $d_{\text{л}}$ ) по сравнению с зимними ( $d_3$ ), что объясняется неравновесным характером испарения, дающего на диаграмме  $\delta D - \delta^{18}\text{O}$  тангенс угла наклона  $< 8$ . Аналогичная картина наблюдается и для океанических меридиональных профилей, а также для европейского континентального профиля. Например, для корабля погоды E  $d_3 = 11,5$ ,  $d_{\text{л}} = 10,0$ ; для Валенсии  $d_3 = 8,8$ ,  $d_{\text{л}} = 4,0$ ; для Штутгарта  $d_3 = 7,0$ ,  $d_{\text{л}} = 4,5$ ; для Вены  $d_3 = 12,0$ ,  $d_{\text{л}} = 1,0$ .

Следует иметь в виду, что изменение изотопного состава атмосферных осадков над континентами находит несложное объяснение, потому что перенос влаги по рассмотренным континентальным профилям, по-видимому, достаточно хорошо отвечает модели с единым источником влаги. Картина распределения D и  $^{18}\text{O}$  в атмосферных осадках должна усложниться для моделей с несколькими источниками влаги, имеющими различный изотопный состав. Для умеренных широт Евразийского континента источниками влаги, помимо Атлантики, могут явиться Средиземное море,

Тихий океан, Арктика и др. Поэтому вопрос об эволюции изотопного состава атмосферной влаги при переносе над обширными территориями суши требует более широких и подробных исследований пространственно-временного распределения концентраций D и  $^{18}\text{O}$  в атмосферных осадках и атмосферной влаге.

Территория нашей страны является прекрасным объектом для изучения подобной задачи. Задача эта весьма сложная, но ее успешное решение позволит дать новый весомый вклад в решение проблемы влагооборота над континентами.

Воды суши непрерывно возобновляются за счет атмосферных осадков, поэтому концентрация D и  $^{18}\text{O}$  в поверхностных водоемах зависит в первую очередь от изотопного состава питающих их атмосферных осадков. С момента выпадения атмосферных осадков на поверхность суши континентальные воды непрерывно взаимодействуют с атмосферой и земными породами, в результате чего изотопный состав вод претерпевает изменения, зависящие от масштабов этого взаимодействия. При движении воды в земной коре возможен изотопный обмен кислорода и водорода воды с горными породами и подземными флюидами. Однако эти процессы воздействуют лишь на изотопный состав подземных вод глубоких горизонтов и термальных вод, где температурные условия таковы, что скорость изотопного обмена становится соизмеримой со скоростью движения подземных вод.

Изучение происхождения и миграции подземных глубинных вод по данным изотопного состава водорода и кислорода является самостоятельной задачей гидрогеологии и геохимии.

Дейтерий и  $^{18}\text{O}$  успешно применяются в качестве генетических индикаторов для исследования условий формирования и динамики глубинных пластовых вод. Многочисленные данные о изотопном составе подземных вод различных артезианских бассейнов Советского Союза и других территорий и результаты использования их при изучении происхождения и миграции глубинных пластовых вод можно найти в работах [2,5].

На изотопный состав воды, участвующей в активном звене влагообмена для системы суша — океан и образующей основные ресурсы пресных вод суши, процессы взаимодействия с земными породами не оказывают влияния. Концентрация D и  $^{18}\text{O}$  в водах этого типа определяется лишь исходным изотопным составом атмосферных осадков и масштабами взаимодействия этих вод с атмосферой до возвращения влаги с континента в океан.

В тех случаях, когда это взаимодействие незначительно, распределение дейтерия и кислорода-18 в поверхностных водотоках различных географических районов обнаруживает такие же закономерности, как и распределение изотопного состава среднегодовых осадков, выпадающих на площадь водосбора. Иллюстрацией этому может служить распределение D в поверхностных водах Исландии [7]. Низкая среднегодовая температура и высокая влажность, характерные для этого острова, сводят до минимума потери на испарение, а следовательно, и изотопное фракционирование в поверхностных водах Исландии. Поэтому многочисленные поверхностные водотоки и источники этого острова имеют ту же концентрацию, что и местные среднегодовые атмосферные осадки, и

проявляют те же закономерности: уменьшение содержания D с удалением от побережья (скорость изменения  $\delta D$  равна  $0,3^0/00/км$ ) и с увеличением высоты над уровнем моря (в горных районах скорость изменения  $\delta D$  равна  $1^0/00/км$ ). При этом сезонные вариации содержания дейтерия в поверхностных водах значительно меньше, чем в атмосферных осадках (среднеквадратичное отклонение  $\delta D$  для месячных проб атмосферных осадков Исландии равно  $\pm 13^0/00$ , сезонные вариации в реках не превышают  $\pm 2^0/00$ , а в холодных источниках  $\pm 1^0/00$ ). Вообще, как было отмечено Фридманом и др. [29] по данным изотопного состава водорода поверхностных вод Северной Америки, концентрация D и  $^{18}O$  в грунтовых водах и небольших поверхностных водотоках умеренных широт может с достаточной степенью точности характеризовать изотопный состав локальных среднегодовых осадков, знание которого необходимо при использовании изотопных данных для изучения гидрологии отдельных водоемов и бассейнов. В аридных районах отмечается обогащение грунтовых вод тяжелыми изотопами, по сравнению с местными средневзвешенными годовыми осадками. Для двух районов Израиля — Гат и Тзур [22] — обнаружили увеличение  $\Delta\delta^{18}O$  в грунтовых водах относительно местных осадков на  $1^0/00$  и  $3^0/00$  при значениях  $\Delta\delta D$ , равных приблизительно  $2,5^0/00$  и  $7,5^0/00$ . Поскольку линия, связывающая изотопный состав осадков и локальных грунтовых вод, имеет на диаграмме  $\delta D - \delta^{18}O$  тангенс угла наклона, равный примерно 2,5, авторы объясняют наблюдаемое обогащение испарением воды в процессе инфильтрации. Максимальное изотопное обогащение имеет место в районах с очень плотным почвенным покровом, затрудняющим инфильтрацию. Значительное увеличение содержания D и  $^{18}O$  относительно атмосферных осадков в грунтовых водах авторы приписывают также возможному пополнению последних возвратными иригационными водами, имеющими дополнительный контакт с атмосферой.

Концентрация тяжелых изотопов в крупных реках определяется режимом их питания. Устойчивый подземный сток привносит в реки воду с изотопным составом осадков, усредненных по площади водосбора. Поверхностный сток в реки имеет изотопный состав формирующих его локальных осадков. Мок наблюдал сезонные вариации  $\delta^{18}O$  в реках Голландии [25].

В реках с дождевым питанием эти вариации синхронны с сезонными вариациями  $\delta^{18}O$  в атмосферных осадках, когда имеет место максимум  $\delta^{18}O$  летом и минимум зимой. Амплитуда вариаций  $\delta^{18}O$  в реках составляет около  $1^0/00$ , в то время как осадки в Гронингене (Голландия) имеют значение  $\delta^{18}O$ , меняющееся в течение года в пределах  $8 - 10^0/00$ .

В реках, питающихся за счет таяния альпийских ледников, сезонные вариации достигают  $2^0/00$ , причем минимум значения  $\delta^{18}O$  имеет место летом в период таяния высокогорных снегов. Изотопный состав воды реки может, таким образом, существенно отличаться от изотопного состава местных атмосферных осадков и грунтовых вод. Например, по данным Фридмана и др. [29], р. Миссисипи в своей устьевой части имеет значение  $\delta D$  воды, равное  $-47^0/00$ , в то время как небольшие реки,

впадающие в Мексиканский залив и питающиеся местными осадками, имеют значение  $\delta D$ , изменяющееся от  $-12$  до  $-21$ ‰.

В тех случаях, когда в балансе поверхностного водоема значительную роль играет испарение, содержание тяжелых изотопов в воде водоемов становится существенно выше, чем в воде питающих его притоков. Особенно велико обогащение воды дейтерием и кислородом-18 в бессточных озерах и пересыхающих водоемах.

Для ряда бессточных озер Северной Америки, по данным Фридмана и др. [29], обогащение воды озера дейтерием относительно воды источников питания составляет  $60-90$ ‰. В озере Чад в наиболее удаленной от притоков части значение  $\delta D$  на  $90$ ‰ и  $\delta^{18}O$  на  $10$ ‰ больше, чем в воде питающих его рек [18]. Изотопный состав бессточных озер в соответствии с формулой (16) и с учетом того, что  $R_E = R_J$ , где  $R_J$  — изотопное отношение в притоке, выражается в виде

$$R_L = \alpha \left( \frac{k}{k_i} (1-h) R_J + R_A h \right),$$

т.е. зависит от  $R_J$  наряду с  $R_A$ ,  $h$ ,  $\alpha$ ,  $\frac{k}{k_i}$ .

В периодически пересыхающих водоемах изотопный состав воды на определенной стадии уже не зависит от исходной концентрации  $D$  и  $^{18}O$

в источнике питания и целиком определяется значениями  $R_A$ ,  $h$ ,  $\alpha$ ,  $\frac{k}{k_i}$

(случай рассмотренного ранее стационарного изотопного состояния, когда  $R_E = R_L$ ).

В этом случае

$$R_L = \frac{\frac{k_i}{k h}}{h - \left(1 - \frac{k_i}{k}\right) \frac{1}{\alpha}} R_A.$$

Поскольку  $\frac{k}{k_i}$  близко к единице, а  $\frac{1}{\alpha} < 1$ , видим, что при низкой влажности  $h$  значение  $R_L$  может существенно превышать значение  $R_A$ . Фонте и Гонфиантини [16] изучали эволюцию изотопного состава воды усыхающих водоемов в течение 4–6 месяцев в северо-западной Сахаре и обнаружили высокое обогащение их тяжелыми изотопами относительно исходного источника воды (более чем на  $30$ ‰ по  $^{18}O$  и  $130$ ‰ по  $D$ ).

Рассмотренные закономерности распределения стабильных изотопов водорода и кислорода воды в гидрологическом цикле, контролируемого процессами фазового перехода, являются основой их применения при решении многих разнообразных задач гидрологии, метеорологии, гляциологии, океанографии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Ветштейн В.Е., Малюк Г.А., Русанов В.П.* Распределение концентраций кислорода-18 в океанической воде глубоководной части центральной Арктики. – *Океанология*, 1974, т. XIV, № 4.
2. Дейтерий и кислород-18 в подземных водах. М., "Недра", 1973. Авт.: *Селицкий Ю.Б., Поляков В.А., Якубовский А.В., Исаев Н.В.*
3. *Еремеев В.Н.* К вопросу формирования изотопного состава кислорода поверхностных вод Атлантического океана. – В кн.: *Морские гидрофизические исследования*. Вып. Севастополь. Изд. Морского гидрофизического института УССР, 1972.
4. *Малюк Г.А., Ветштейн В.Е., Рычков А.М.* Содержание дейтерия и кислорода-18 в сезонных и годовых осадках, выпадающих на территории Украинской и Молдавской ССР. – *ДАН СССР*, 1974, т. 217, № 3.
5. *Природные изотопы гидросферы*. М., "Недра", 1975. Авт.: *Ферронский В.И., Дубинчук В.Г., Поляков В.А.* и др.
6. *Рабинович И.Б.* Структура вещества и спектроскопия. М., Изд-во АН СССР, 1960.
7. *Arnason B., Sigurgeirsson Th.* Hydrogen isotopes in hydrological studies in Iceland. – In: *Isotopes in hydrology*. IAEA-INIS, Vienna, 1967.
8. *Brown R.M.* Distribution of hydrogen isotopes in Canadian waters. – In: *Isotopes in hydrology*. IAEA-INIS, Vienna, 1970.
9. *Craig H.* Sea water. – In: *Encyclopedia of science and technology*. McGraw-Hill Book Co., 1971.
10. *Craig H., Gordon L.* Deuterium and Oxygen-18 variations in the ocean and marine atmosphere. – In: *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*. Spoleto, 1965.
11. *Craig H., Gordon L., Horibe G.* Isotopic exchange effects in the evaporation of water. – *J. Geophys. Res.*, 1963, v. 68.
12. *Dansgaard W.* Stable isotopes in precipitations. – *Tellus*, 1964, v. 19.
13. *Ehhalt D.H., Ostlund H.G.* Deuterium content in Hurricane Faith 1966. – *J. Geophys. Res.*, 1970, v. 75, N 12.
14. *Epstein S., Mayeda T.* Variations on  $O^{18}$  content of waters from natural sources. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1953, v. 4.
15. *Ericsson E.* Deuterium and O-18 in precipitation and other natural waters. Some theoretical consideration. – *Tellus*, 1965, v. 17.
16. *Fontes J. Ch., Gonfiantini R.* Component isotopique an cours de l'evaporation de doux bassins sahariens. – *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1967, v. 3, N 3.
17. *Fontes J. Ch., Gonfiantini R.* Composition isotopique et origine de la vapeur d'eau atmospherique dans la region de Leman. – *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1970, v. 7. N 4.
18. *Fontes J. Ch., Gonfiantini R., Roche M.A.* Deuterium et oxygene-18 dans les eaux de lac Tchad. – In: *Isotopes in hydrology*. IAEA-INIS, Vienna, 1970.
19. *Frank D.I.* Deuterium variation of Gulf of Mexico. – *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1972, v. 53.
20. *Friedman I.* Deuterium content of natural waters and other substances. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1953, v. 4.
21. *Friedman I., Woodcock A.H.* Determination of deuteriumhydrogen rations in Hawaiian waters. – *Tellus*, 1957, v. 9.
22. *Gat I.R., Tzur G.* Modification of isotopic composition of rainwater by processes which occur before groundwater. – In: *Isotopes in hydrology*. IAEA-INIS, Vienna, 1967.
23. *Gonfiantini R., Gratzin S., Tongiorgi E.* Oxygen isotope composition of water in leaves. – *Proc. Symp. Isotope and Radiat. Soil-Plant Nutr. Stud.*, IAEA-INIS, Vienna, 1965.

24. *Horibe G., Ogura N.* Deuterium content as a parameter of water mass of ocean. – *J. Geophys. Res.*, 1968, v. 73.
25. *Mock W.G.* Stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in the Netherlands. – In: *Isotopes in hydrology*. IAEA-INIS, Vienna, 1970.
26. *Moser H., Stichler W.* Deuterium measurements on snow samples from the Alps. – In: *Isotopes in hydrology*. IAEA-INIS, Vienna, 1970.
27. *Redfield A.C., Friedman I.* Factors affecting on distribution of deuterium in ocean. – *Proc. Symp. Marine Geochem. Univ. Rhoda, Island*, 1965.
28. *Schiegl W.E., Vogel I.C.* Deuterium content of organic matter. – *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1970, v. 7, N 4.
29. The variation of the deuterium content of natural water in the hydrologic cycle. – *Rev. Geophys.*, 1964, v. 2.
30. *Zimmermann U., Ehhalt D., Munnich K.O.* Soil-water movement and evapotranspiration changes in the isotopic composition of the water. – In: *Isotopes in hydrology*. IAEA-INIS, Vienna, 1967.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТРИТИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Для прикладного использования трития в гидрологических, метеорологических, океанологических и гидрогеологических исследованиях необходимо знание источников и условий образования этого изотопа, а также основных закономерностей его распределения в природных водах.

Близость физических и физико-химических свойств протия и трития делает последний удобным индикатором при исследованиях природных вод, а его радиоактивность (период полураспада 12,26 лет) позволяет давать временные характеристики миграции воды в различных звеньях гидросферы (например, возраст годовых слоев ледников, среднее время водообмена речных бассейнов и озер и т. д.).

Важнейшим условием практического применения природного трития является строгая фиксация области его поступления в гидрологический цикл — через тропопаузу из стратосферы, где идет непрерывное образование трития за счет реакций космических частиц с ядрами элементов атмосферы и откуда выводится накопленный там тритий термоядерного происхождения.

Кроме того, немаловажным фактором является то, что диапазон колебаний концентрации природного трития в различных типах природных вод очень широк (от 0 до 200 Т.Е.), что создает предпосылки для изучения взаимодействия отдельных звеньев гидросферы.

В настоящее время в гидрологическом цикле участвует тритий как естественного происхождения, так и образовавшийся при термоядерных испытаниях и работе предприятий ядерной промышленности.

### 1. ОБРАЗОВАНИЕ ТРИТИЯ

**Естественный тритий.** Оценка скорости поступления трития на Землю может быть произведена двумя путями: по скорости его образования различными механизмами и по материальному балансу. Использование второго метода затруднено тем, что начиная с 1954 г. в атмосфере при термоядерных взрывах тритий образовался в количествах, намного превышающих естественный уровень. До этого времени имелись лишь единичные измерения его концентрации в природных водах. Оценки, сделанные различными авторами, дают широкие пределы скорости образования этого изотопа — от 0,12 до 1–2 Т/см<sup>2</sup>с.

Поскольку тритий нестабилен, то для поддержания наблюдающихся концентраций он должен поступать извне или непрерывно образовываться

непосредственно на Земле при ядерных реакциях. Можно назвать следующие возможные процессы формирования трития на Земле.

1. Образование трития при ядерных реакциях в атмосфере, вызванных космическими лучами солнечного и галактического происхождения.

2. Непосредственное поступление трития на Землю как компоненты космического излучения.

3. Выпадение трития на Землю в составе метеоритов и метеоритной пыли.

4. Образование трития в земной коре при реакциях тепловых нейтронов и  $\alpha$ -частиц от радиоактивных элементов, входящих в состав земной коры с породообразующими элементами.

По существующим в настоящее время представлениям, первый источник является доминирующим. В самом деле, Земля подвергается непрерывной бомбардировке высокоэнергичными протонами и ядрами более тяжелых элементов, которые образуют вторичные протоны и нейтроны. Тритий при этом может либо поступать из "звезд", либо образовываться в атмосфере при реакциях:



Для оценки выхода трития при этих реакциях необходимо знать скорость образования "звезд" протонов и нейтронов, их энергетический спектр, а также сечения реакций. К сожалению, все эти параметры не всегда известны с достаточной точностью. Оценки сечений реакций для различных энергий протонов и нейтронов проводились Курри [21], Гобелем [45], Файерманом и Царингером [39], Файерманом [35, 40, 55]. В табл. 1 приведены данные о скорости образования трития при этих реакциях, полученные различными авторами.

Образование основной части трития идет на высотах 10–20 км. Поскольку поток космических лучей на Землю имеет широтную зависимость, то и образование трития будет также отражать это явление [54]. Кроме того, по этой же причине скорость образования трития будет меняться в зависимости от фазы солнечной активности. Поскольку полученные значения скорости образования природного трития гораздо меньше, чем скорость, необходимая для поддержания его баланса на Земле, были выдвинуты и другие гипотезы. Симпсон [70] предположил, что при интенсивных солнечных вспышках полярных районов Земли достигает большее количество протонов с энергиями  $\leq 1$  ГэВ, реакция которых с ядрами атмосферы может давать дополнительное количество трития. Однако его оценка в  $3,5$  ат  $\text{T}/\text{см}^2\text{с}$  представляется сильно завышенной. Крейг и Лал [20] дали значительно более низкую оценку вклада этого механизма — всего около 3% от образования галактическими лучами; Лал и Петерс [48] —  $0,06$   $\text{T}/\text{см}^2\text{с}$ , а Нир и др. [53] — всего  $4,3 \cdot 10^{-2}$   $\text{T}/\text{см}^2\text{с}$  для широт выше  $63^\circ$ .

Таблица 1

## Скорость образования естественного трития

Механизм образования	Энергия частиц	Скорость образования, Т/см <sup>2</sup> с	Автор
Нейтроны "Звезды"		0,1-0,2	Файерман [34]
		0,3-0,7	
		0,4-0,9	
Протоны	2 МэВ	0,14	Кури [21]
Протоны и нейтроны		0,25	Лал, Петерс [48]
"Звезды", нейтроны		0,1	Файерман, Роуланд [38]
		0,1	
		0,2	
Протоны и нейтроны	100 МэВ	0,08	Кури и др. [22]
	10-100 МэВ	0,1	
	100 МэВ	0,05	
		0,14	
Нейтроны и протоны	40 МэВ	0,12	Крейг, Лал [20]
	10-40 МэВ	0,05	
	10 МэВ	0,04	
		0,25	
Протоны, нейтроны	100 МэВ	0,24	Луянас [3]
	100 МэВ	0,12	
		0,36	
Протоны, нейтроны	30 МэВ	0,14	Нир и др. [55]
		0,15	
		0,19	
Эмиссия солнечных тритонов		≤ 0,2	Лаптон [52]
Метеоритная пыль		$0,45 \cdot 10^{-5}$	Настоящая работа
Реакция	${}^6\text{Li} (n, t)$	$10^{-6}$	Файерман [34]
Океан, литосфера		$10^{-9}$	"
Нейтроны деления		$10^{-11}$	"

Крейг [19], Фламми др. [41] предположили, что тритий может поступать на Землю при солнечных вспышках. Казалось бы, это предположение было подтверждено экспериментальными данными Файермана [36], который измерил концентрацию трития в материале спутника Дискаверер-XVII, совершившего свой полет 12 ноября 1960 г. в момент, когда произошла большая солнечная вспышка. По его данным, скорость образования трития при этом составляла 520000 Т ат/кг · мин за 50 ч полета.

Таблица 2

## Концентрации трития в составе метеоритного вещества

Метеорит	Состав	Активность трития, расп./мин · кг	Литература	Атомов Т на грамм
Сант Северин	Оливин	$270 \pm 30$	[37]	$1,75 \cdot 10^6$
Пис Ривер	Металлическая фракция	$70 \pm 10$	[37]	0,45
Пис Ривер	В целом	$300 \pm 15$	[37]	1,94
Харлетон	Металлическая фракция	$52 \pm 8$	[37]	0,34
Харлетон	В целом	$280 \pm 20$	[37]	1,81
Бого	Железо	10	[37]	0,06
Музаффар	Железо	$90 \pm 10$	[37]	0,58
Хамлет	Силикаты	$170 \pm 20$	[36]	1,10
Арус	Железо	$36 \pm 7$	[36]	0,23
Брудерхейм	В целом	$260 \pm 30$	[36]	1,68
Брудерхейм	Железо	$90 \pm 20$	[36]	0,58
Брудерхейм	Силикатная фаза	$290 \pm 30$	[36]	1,87
Сант Северин	В целом	$460 \pm 40^*$	[36]	
Брудерхейм	В целом	$440 \pm 60$	[36]	

\* К моменту падения.

В то же время скорость образования трития в металлических фрагментах метеоритов за несколько периодов его полураспада равна в среднем всего 90 Т ат/кг · мин. Столь значительное расхождение автор приписал захвату материалом спутника тритонов, выделяющихся при солнечных вспышках во время термоядерных реакций. Однако это положение противоречит отношению  $\text{He}^3$  к  $\text{He}^4$ , излучаемых Солнцем.

Лаптон [52] провел оценку скорости накопления трития из космических лучей с учетом экранирующего эффекта геомагнитного поля. Для порогов энергии  $\sim 1$  Мэв/нуклон этот поток мал по сравнению с другими источниками этого изотопа. В настоящее время нет данных о скорости накопления трития для меньших энергий, однако экстраполяция показывает, что накопление Т от Солнца не может быть исключено. Образование трития медленными нейтронами в земной коре, в океане при реакциях  ${}^6\text{Li}(n, t)$  и  $d(n, t)$  не превышает  $10^{-6}$  Т ат/см<sup>2</sup> с (табл. 1).

Еще одним естественным источником земного трития [49] могут быть метеориты и микрометеориты, которых выпадает на землю около  $10^3$  т в год [66], что составляет  $0,24 \cdot 10^{-11}$  г/см<sup>2</sup> с.

В табл. 2 представлены данные о концентрациях трития в некоторых метеоритах [50].

Из данных этой таблицы можно заключить, что выпадение трития с космической пылью составляет  $< 0,45 \cdot 10^{-5}$  Т ат/см<sup>2</sup> с. Однако эта оценка может быть несколько занижена, так как диаметр частиц космической пыли мал и в них практически все вещество участвует в реакции. Тем не менее космическую пыль вряд ли следует принимать за существенный ис-

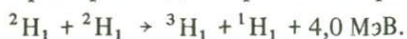
точник земного трития. Для сравнения можно отметить, что концентрации трития в лунных породах, отобранных экипажами Аполлон 11 и 12, составили 270–300 расп./мин · кг [14]. Как в метеоритах, так и в лунных породах тритий образуется при реакции скалывания высокоэнергичных протонов с элементами пород (Fe, Si, Al и т.д.).

Другие механизмы образования трития также дают очень малый вклад (см. табл. 1). Образование трития в земной коре и океанах спонтанными нейтронами деления и  $\alpha$ -,  $n$ -реакциями пренебрежимо мало по сравнению с его образованием космическими нуклонами [47, 60].

Резюмируя изложенное, можно сказать, что источники образования трития в земной коре отсутствуют. Это имеет огромное значение для использования природного трития в гидрологических исследованиях.

**Термоядерный и техногенный тритий.** После того, как США в ноябре 1952 г. произвели испытательный взрыв термоядерного устройства в низких широтах, в Чикаго был зафиксирован подъем концентрации<sup>1</sup> трития в дожде, выпавшем 17–18 ноября 1952 г., до 66 Т.Е. на фоне природных уровней в 5–15 Т.Е. [47]. В марте 1954 г. через 14 дней после взрыва Касл, произведенного в Тихом океане, концентрация трития в дожде над Нью-Йорком составила 1240, а в Оттаве в дожде 10 марта 1954 г. 2937 Т.Е. [18]. При этих, а особенно при последующих за ними термоядерных испытаниях, выделилось количество трития, намного превышающее природный уровень.

При термоядерном взрыве тритий может либо выделяться в атмосферу как первоначально присутствующий компонент водородной бомбы, либо образовываться при ядерных реакциях. Основной реакцией: синтеза, при которой происходит образование трития, является:



Тритий получается также при ядерных реакциях, вызванных нейтронами типа  ${}^6\text{Li} (n, \alpha) T$ , и при реакциях с ядрами элементов атмосферы типа  ${}^{14}\text{N} (n, t) {}^{12}\text{C}$  и  ${}^{16}\text{O} (n, T) {}^{14}\text{N}$ . Количество выделившегося трития примерно пропорционально энергии взрыва. Имеются различные оценки этой величины: 0,4 кг трития на мегатонну [33] до 0,7 [2] и даже до 1,16 кг [24]. Большинство исследователей однако считают наиболее вероятным из указанных цифр меньшее значение – 0,4 кг/Мт. Используя это значение и зная мощности взрывов, можно построить кривую изменения количества трития на Земле со временем.

На пространственное распределение трития, образовавшегося при взрыве, большое влияние оказывают сила взрыва, высота облака и среда, в которой он был проведен. Продукты взрывов бомб небольшой мощности скорее всего останутся в тропосфере, где они быстро выводятся из атмосферы. Так, после термоядерных испытаний США в 1952 г. уровни трития в дождях достигли естественного значения уже через месяц, а значительная часть трития от взрыва Касл в 1954 г., проведенного на поверхности Земли в океане (несмотря на большую мощность), характеризовалась

<sup>1</sup> Концентрация здесь и далее показана в абсолютных единицах: 1 Т.Е. – один атом трития на  $10^{18}$  атомов протия.

Таблица 3

Зависимость выхода трития от энергии нейтронов при делении  $^{235}\text{U}$ 

Энергия нейтрона, КэВ	Выход трития, число атомов на $10^4$ делений	Энергия нейтрона, КэВ	Выход трития, число атомов на $10^4$ делений
Тепловые	$1,00 \pm 0,03$	480	$3,4 \pm 0,5$
175	$2,4 \pm 0,5$	530	$2,4 \pm 0,4$
330	$3,0 \pm 0,6$	630	$2,0 \pm 0,3$
410	$2,4 \pm 0,9$		

периодом полувыведения из атмосферы в 30–40 дней. Наоборот, при взрывах большой мощности, проводившихся в атмосфере, а тем более на больших высотах, тритий в основном попадал в стратосферу и перераспределялся по всей поверхности Земли. В этом случае время его выведения весьма продолжительно. Так, в 1975 г. еще продолжалось выпадение трития от серий испытаний 1961–1962 гг. Часть трития при взрыве окисляется, часть выделяется в виде водорода.

При подземных термоядерных взрывах наблюдалось увеличение содержания трития в атмосферном водороде, которое не сопровождалось увеличением концентрации трития в атмосферной влаге [57]. По-видимому, это связано с отсутствием окислительных условий в среде проведения взрыва.

Хотя в настоящее время стратосферные выпадения трития, образовавшегося при термоядерных испытаниях, составляют основную его часть, следует учитывать, что по мере дальнейшего развития ядерной энергетики, а особенно после освоения термоядерной энергии, все большее значение будет приобретать тритий, образующийся при этих производственных процессах. В этом случае его источник будет находиться на поверхности Земли и его распространение будет ограничиваться как коротким временем существования НТО тропосфере, так и тем, что значительная часть трития будет освобождаться в виде НТ. Уже в настоящее время однородное распределение трития в атмосферном водороде по высоте [57] показывает, что основным источником НТ являются предприятия ядерной энергетики.

Тритий образуется при эксплуатации АЭС, при производстве и переработке тепловыделяющих элементов, а также при активации материалов реакторов. Так, в реакторах на быстрых нейтронах тритий выделяется при тройном делении и при реакции  $(n, t)$  на боре.

Сведения о среднем выходе Т при делении, индуцированном нейтронами, неполны. Ясно лишь, что он зависит от природы используемого горючего и от энергии нейтронов. В работе [69] приводятся следующие значения выхода трития на каждые  $10^4$  делений:  $^{235}\text{U}$  – 0,8 ат. Т;  $^{238}\text{U}$  – 0,9 ат. Т;  $^{239}\text{U}$  – 1,8 ат. Т. Фласс и Дьюди [42] изучали зависимость выхода трития при делении  $^{235}\text{U}$ , вызванном нейтронами разных энергий, и нашли, что его выход значительно выше для энергичных нейтронов (табл. 3). Выделение трития происходит при реакциях, идущих на боре, который содержится в управляющих стержнях:  $^{10}\text{B}$   $(n, t)$  2 а

$^{11}\text{B}(n, t)^9\text{Be}$ ,  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}(n, nt)\alpha$ . Поскольку поперечные сечения этих реакций больше при высоких энергиях нейтронов, то их роль в производстве трития будет иметь более важное значение в реакторах на быстрых нейтронах.

Так, в реакторах на быстрых нейтронах тритий выделяется при тройном делении и при реакции  $(n, t)$  на боре. Локант [51] дает следующие цифры для выхода трития в течение года при работе реактора, охлаждаемого водой под давлением мощностью 3582 МВт: деление — 11000 Ки трития ( $\sim 2,3$  г), и реакции на боре — 1380 Ки (0,29 г). На экспериментальном реакторе-размножителе EBR II (США) мощностью 300 МВт выход трития при делении составляет 1670 Ки в год (0,35 г), а при реакциях на боре — 3980 Ки (0,82 г).

Для 6 атомных электростанций США (Шиннингпорт, Янки, Индианпойнт, Биг-Рок-Пойнт, Хамбольдгбэй, Дрездан) 94% радиоактивных отходов составляет тритий [13].

Однако наибольшие количества трития выделяются предприятиями по переработке ядерного топлива. Так, по данным [23], установка Нуклеар Фьюэл Сервис, расположенная на западе штата Нью-Йорк, выбрасывает до 200 Ки трития в день (0,04 г), из которых 25% уходит в атмосферу, 65% — в жидком виде в реку Баттермилк-Крик и 10% — в грунт. Приведенные примеры показывают, что техногенный тритий, который выделяется в основном в виде НТ, уже сейчас дает существенный вклад в резервуар атмосферного водорода.

## 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИТИЯ В АТМОСФЕРЕ

**Тритий в природных соединениях водорода.** Помимо воды, где распределение трития во времени и пространстве изучено наиболее полно, на Земле существуют еще два водородсодержащих соединения — водород  $\text{H}_2$  и метан  $\text{CH}_4$ , в которых также проводились периодические измерения концентрации трития. Хотя они и не имеют существенного значения для хозяйственной деятельности человека, но весьма важны для изучения геофизических и физико-химических процессов, происходящих в атмосфере. Особый интерес представляет то обстоятельство, что циклы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  тесным образом взаимосвязаны в атмосфере и переход трития из одного соединения в другое может служить меткой для определения времени существования этих соединений в атмосфере, для оценок скорости обмена воздуха между полушариями, тропосферно-стратосферного обмена и изучения вопросов, связанных с происхождением этих соединений.

**Распределение трития в атмосферных осадках и атмосферной влаге.** Перенос трития атмосферной влагой и его выпадение на поверхность Земли в составе атмосферных осадков играют исключительную роль в формировании изотопного состава природных вод гидросферы Земли. В отличие от атмосферного водорода и метана, взаимодействие которых с элементами гидросферы очень замедленно в связи с господствующими в атмосфере физико-химическими условиями, атмосферная влага и осадки принимают

самое активное участие в кругообороте воды в природе. Если влагооборот в природе представляет собой замкнутый цикл (испарение воды из океана, выпадение осадков на поверхность океана и суши, поверхностный и подземный сток с континентов в океан), то оборот трития не является замкнутым. Как уже упоминалось выше, тритий постоянно образуется в стратосфере под воздействием внешних причин за счет взаимодействия космического излучения с ядрами элементов атмосферы, затем при крупномасштабной циркуляции атмосферы и вихревой диффузии попадает в тропосферу и вместе с атмосферной влагой участвует в кругообороте воды в природе. Местом стока для трития являются водные резервуары с большим временем кругооборота (в основном океаны, моря, озера, подземные воды и ледники), где он частично или полностью распадается. При этом следует отметить, что в водоемы с открытой водной поверхностью НТО попадает не столько с атмосферными осадками, сколько при прямом обмене атмосферной влаги с поверхностью океанов, морей и озер. Скорость этого процесса прямо пропорциональна градиенту концентрации трития между атмосферной влагой и водной поверхностью и влажности атмосферы. Этот же механизм играет существенную роль при установлении тритиевого содержания в атмосферных осадках. Так, например, при переносе влаги в твердом состоянии (ледяные кристаллы) обмен затрагивает только самую поверхность кристаллов, и соответственно это является одной из причин хотя и второстепенной, которая обуславливает пониженную концентрацию трития в зимних осадках.

Перспективность применения космогенного и бомбового трития для исследования гидрологического цикла на Земле делает необходимым изучение глобального распределения выпадения трития. Это привело к созданию и функционированию с 1960 г. международной программы МАГАТЭ/ВМО по отбору проб атмосферных осадков по всему земному шару и последующему изотопному анализу.

В настоящее время производится более или менее систематический отбор среднемесячных осадков на 250 станциях. Помимо международной, в отдельных странах (Франция, Австрия, США, страны Скандинавии и Восточного Средиземноморья) созданы свои национальные и межнациональные сети станций.

Со второй половины 1969 г. участие в программе МАГАТЭ/ВМО принимает Советский Союз. Сеть станций МАГАТЭ/ВМО на территории СССР охватывает 20 пунктов [30].

Данные по изотопному анализу атмосферных осадков по международной сети периодически публикуются в отдельных сборниках, выпускаемых МАГАТЭ [27–30]. Попутно в этих публикациях приводится и такая метеорологическая информация, как температура, влажность, количество осадков.

**Распределение космогенного трития в атмосферных осадках.** К сожалению, имеется весьма небольшое количество экспериментальных данных, относящихся к тому времени, когда существование трития было обусловлено только естественными механизмами. Они охватывают лишь небольшой период времени с 1951 г. по осень 1952 г., когда в США произвели первый взрыв термоядерного устройства [47]. Однако первые взрывы не

оказали существенного влияния на природный баланс трития, поскольку выделившийся изотоп в основном попал в тропосферу, откуда был быстро выведен атмосферными осадками и обменом тропосферной влаги с океанской поверхностью. Первые серии испытаний, которые внесли серьезное возмущение в естественное распределение трития, были произведены в Тихом океане в 1954 г. (серия Касл). С тех пор и по настоящее время уровни трития как в атмосферных осадках, так и в воде природных резервуаров значительно выше естественного. Однако знание этих уровней имеет решающее значение для изучения водных резервуаров с большими временами оборота, сравнимыми со временем, прошедшим с первых термоядерных взрывов (океаны, моря, подземные воды с замедленным водообменом). Кроме этого, они необходимы для расчета резервуара естественного трития при оценке правильности и достаточности его источников.

**Тритий в стратосферном водяном паре.** Как уже указывалось выше, образование естественного трития происходит в стратосфере на высотах порядка 15–17 км за счет реакций со свободными радикалами стратосферы, например с ОН, который является продуктом ионизации озона и реакции между возбужденным атомом кислорода и воды. Этот изотоп образует тритиевую воду. В свою очередь, НТО при диссоциации дает НТ. Несмотря на очень небольшое содержание паров воды в стратосфере, она является основным источником тропосферной тритиевой воды. Следует отметить, что при атмосферных термоядерных взрывах огромное количество трития в основном было заброшено в стратосферу. В связи с этим безусловно интересно знать его вертикальное распределение. К сожалению, подобного рода данных пока очень мало. Так, например, полностью отсутствует материал по естественным уровням НТО в стратосфере.

Оценка, проведенная Мартеллом [53], основанная на предполагаемой скорости образования естественного трития в  $0,3 \text{ Т ат/см}^2 \text{ с}$ , дает величину  $15^5 - 10^6$  Т.Е. Первые измерения в стратосфере были выполнены Хагеманном и др. [46], которые производили отбор проб стратосферного воздуха над Миннеаполисом в 1955–1958 гг. на высотах 14–28 км и дали значения от  $11 \cdot 10^5$  до  $152 \cdot 10^5$  атомов трития на 1 г воздуха. На основе этих данных и соотношения между концентрациями трития и  $^{14}\text{C}$  в стратосферном воздухе было определено, что естественный резервуар трития в стратосфере составляет примерно  $6 \cdot 10^{26}$  атома (6 кг  $\text{T}_2$ ). К 1 января 1958 г. количество трития в стратосфере, введенного при термоядерных взрывах, достигло  $2,4 \cdot 10^{27}$  атомов, т.е. в 4 раза превысило естественный уровень (общая мощность проведенных к этому времени взрывов достигла 147 Мт). В 1968 г. Шольц и др. [68] получили для стратосферного воздуха концентрацию трития около  $2,2 \cdot 10^6 - 8 \cdot 10^7$  Т.Е., что на 1–2 порядка выше естественных уровней. Последующие измерения трития дали еще более высокие значения.

Проблема восстановления картины естественного поля концентраций как в атмосфере, так и в Мировом океане – двух основных средах, которые определяют глобальное распределение трития, таким образом, сопряжена с большими трудностями. Одним из подходов для ее решения является изучение концентрации трития в образцах воды, которые ди-

тельное время были лишены контакта с атмосферой. Для этого использовались образцы вина, которое выдерживалось в течение времени, превышающего период термоядерных испытаний [47], и старые слои полярных ледников, расположенные в Гренландии и Антарктиде, где просачивание растаявшей свежевывапавшей воды не может быть значительным. Существует и другой путь картины природного поля концентрации трития в атмосферной влаге, который хотя и не является идеальным, поскольку неизвестна с достаточной степенью точности природная концентрация трития в океане, но тем не менее может дать представление о характере природных концентраций трития – это его восстановление по полю искусственного трития. В настоящее время после прекращения интенсивных термоядерных испытаний в 1962 г. установилось квазистационарное равновесие концентрации трития в атмосферных осадках всего земного шара, которое должно быть подобным естественному распределению. Теперь происходит лишь вымывание трития из атмосферы за счет обмена с поверхностью воды океана и выпадения с атмосферными осадками. Скорость этого процесса существенно замедлилась с 1967 г. Концентрации трития в атмосферных осадках над океаническими станциями северного и южного полушарий существенно выравнялись, что говорит о том, что процесс межполушарийного стратосферного обмена закончился. Это, кстати, подтверждается и распределением трития в атмосферном водороде.

**Временные вариации концентраций трития в атмосферных осадках. Естественный тритий.** Величины концентрации трития в атмосферных осадках могут давать значительный разброс при учете отдельных дождей, который значительно превышает экспериментальную ошибку измерения. Этот разброс может быть связан с происхождением влаги воздушных масс, а также с траекториями их движения. Как уже упоминалось выше, имеется слишком короткий ряд наблюдений, выполненных в дотермоядерный период, однако одинаковый способ поступления бомбового и космогенного трития в гидрологический цикл, который определяется механизмами циркуляции атмосферы, позволяет судить о возможности существования закономерных вариаций концентрации трития во времени и в дотермоядерную эпоху. Это могут быть вариации сезонные и многолетние. Сезонные вариации связаны с усиленным обменом стратосферы и тропосферы в весенне-летнее время и сопровождаются так называемым весенне-летним максимумом в годовом распределении трития, а ослабление этой деятельности зимой и осенью – осенне-зимним минимумом.

Некоторые исследователи пытались коррелировать многолетние вариации, которые наблюдались в слоях ледников Гренландии и Антарктиды, отложенных до 1952 г., с солнечной активностью. Солнечная активность находится в противофазе с интенсивностью галактических космических лучей, которые принимаются за основной механизм, ответственный за образование трития. С другой стороны, существуют гипотезы, объясняющие значительную часть притоков трития к Земле за счет захвата его в периоды максимумов солнечной активности, когда должно идти образование трития протонами, ускоренными при солнечных вспышках. Однако однозначных результатов по многолетнему распре-

лению трития получено не было. Так, Бегеманн [11] находит в Гренландских ледниках отрицательную корреляцию между концентрацией трития и максимумами солнечной активности. Равуар и др. [61] нашли для антарктического снега (1950–1957 гг.) положительную корреляцию, а Эгертер и др. [10] — два типа корреляций. Однако к этим данным следует подходить осторожно, поскольку на многолетнее распределение трития могут оказывать влияние и такие геофизические факторы, связанные с деятельностью Солнца, как крупномасштабная циркуляция атмосферы. Кроме того, в связи с тем, что среднее время пребывания трития в стратосфере довольно велико (до 10 лет), что сравнимо с периодами солнечной активности, эффекты корреляции концентраций трития с солнечной активностью могут вообще быть смазаны.

На общие закономерности как временного, так и географических факторов (они будут рассмотрены в следующем разделе) накладываются флуктуации, которые всегда существуют для процессов переноса влаги в атмосфере.

**Временные закономерности распределения термоядерного трития в атмосфере.** При атмосферных термоядерных взрывах тритий в составе НТО попадает как в тропосферу, так и в стратосферу. Количественное распределение стратосферного и тропосферного трития будет зависеть в основном от высоты проведения и мощности взрыва. Тропосферная тритиевая вода должна иметь время существования, сравнимое со временем существования тропосферной влаги, т.е. несколько недель. Это и подтвердилось экспериментально [19]. Так, наблюдалось изменение концентрации трития в осадках под Оттавой после термоядерного взрыва 1 марта 1954 г. Период полувыведения трития из тропосферы здесь равен 45 дням. Стратосферная часть инъецированного трития будет выводиться значительно медленнее в соответствии со скоростью обмена тропосферного и стратосферного воздуха и иметь сезонный циклический характер. Многолетние изменения концентрации трития прослежены лишь на одной станции земного шара — в Оттаве [15, 16]. По данным авторов настоящей статьи за период 1959–1974 гг. (недостающие данные для 1951–1958 гг. и 1966–1968 гг. скоррелированы по осадкам для Оттавы), ввод трития осуществлялся в основном сериями испытаний 1954, 1956, 1958 годов. Однако с начала моратория на испытания в 1959 г. до его окончания, в сентябре 1961 г. концентрация трития<sup>1</sup> упала с 760 О.Е. до 200 О.Е., т.е. период полувыведения составил около одного года. В сентябре 1961 г. термоядерные испытания возобновились и продолжались до декабря 1962 г. Эти испытания дали подавляющую часть имеющегося в настоящее время на Земле трития. Максимальные среднегодовые концентрации в это время достигли 3900 О.Е. После прекращения испытаний, примерно до 1968 г., стратосферный тритий постепенно выводился с периодом полувыведения 1, 2 года. Затем падение концентрации трития замедлилось, и для 1969–1974 гг. период полувыведения составил уже 3 года. Величина эта полу-

<sup>1</sup> О.Е. — концентрация трития в водах СССР приводится в относительных единицах: за рабочий стандарт принята величина  $10^{-2}$  концентрации трития в водах р. Москвы за 1972 г.

чена для большой территории и поэтому является достаточно представительной.

Замедление скорости выведения трития из стратосферы может быть объяснено двумя причинами. Во-первых, стратосфера не является однородным, хорошо перемешанным резервуаром по высоте, и поэтому описание уменьшения резервуара трития с помощью уравнений кинетики первого порядка здесь неприменимо. Во-вторых, в первые годы, когда между стратосферами северного и южного полушарий существовал большой концентрационный градиент, часть трития уходила в стратосферу южного полушария. В последнее время эта утечка уменьшилась, что привело к замедлению темпа снижения концентрации трития в атмосферных осадках северного полушария.

Особенность обмена стратосферы и тропосферы, а именно более легкая сообщаемость между ними весной, обуславливает сезонные колебания концентрации трития в атмосферных осадках. Пик концентрации в северном полушарии наблюдается обычно в июне, хотя довольно часто имеют место отклонения от этого правила, связанные с метеорологическими особенностями. Однако он редко проявляется в чистом виде, и поэтому будет более правильным его усреднять для больших районов с более или менее сходными физико-географическими характеристиками за один и тот же интервал времени. Результаты такого усреднения приведены в таблицах 4 и 9.

В экваториальной области  $20^{\circ}$  ю.ш. —  $0^{\circ}$  и  $0^{\circ}$  —  $20^{\circ}$  с.ш. закономерно сезонного распределения трития не наблюдается. Иногда имеет место один максимум, иногда несколько. Это связано с прорывами воздушных масс через экватор. Минимальные концентрации трития в этой зоне имеют меньший разброс. В северном полушарии они в основном бывают в ноябре, а в южном — в мае.

Иногда в атмосферных осадках для большого района даже на уровне среднемесячных величин наблюдаются заметные отклонения от правильного сезонного изменения концентрации трития. В связи с этим интересно отметить любопытную ситуацию, наблюдавшуюся в декабре 1969 г. на трех станциях европейской территории Советского Союза и в Тегеране (табл. 6), когда концентрации трития в атмосферных осадках в несколько раз превышали среднедекабрьскую норму, которая была равна для всего северного полушария в 1969 г. 0,64 среднегодовой. По-видимому, это явление было вызвано вторжением по узкой меридиональной области Москва—Каменная Степь—Тбилиси—Тегеран воздуха из верхней тропосферы с высоким содержанием трития.

Помимо закономерных сезонных колебаний, концентрации трития в атмосферных осадках испытывают более кратковременные колебания во времени в зависимости от метеорологической обстановки в связи с переносом воздушных масс различного происхождения.

**Вертикальное распределение трития в атмосферном водяном паре и атмосферных осадках.** Наиболее полное исследование вертикального распределения трития в тропосфере было проведено Эххальтом [26]. Изучалось вертикальное распределение трития на континентальной станции

Таблица 4

Сезонное распределение концентрации трития для континентальных станций северного полушария от 20° с.ш. до 90° с.ш.

Месяц	Отношение среднемесячной концентрации трития к среднегодовой					
	1964 г.	1965 г.	1966 г.	1967 г.	1968 г.	1969 г.
Январь	0,88	0,83	0,66	0,73	0,46	0,63
Февраль	1,09	0,98	0,79	0,90	0,80	0,76
Март	1,18	1,20	0,91	1,09	1,04	1,04
Апрель	1,46	1,46	1,32	1,22	1,19	1,11
Май	1,67	1,54	1,70	1,60	1,42	1,49
Июнь	1,70	1,73	1,64	1,58	1,59	1,62
Июль	1,41	1,51	1,52	1,36	1,44	1,47
Август	0,99	1,10	1,23	1,17	1,28	1,29
Сентябрь	0,56	0,60	0,78	0,88	0,86	0,80
Октябрь	0,43	0,43	0,56	0,54	0,60	0,63
Ноябрь	0,31	0,35	0,44	0,48	0,54	0,50
Декабрь	0,32	0,36	0,43	0,46	0,77	0,64

Таблица 5

Сезонное распределение концентрации трития для станций южного полушария от 20° ю.ш. до 90° ю.ш.

Месяц	Отношение среднемесячной концентрации трития к среднегодовой				
	1965 г.	1966 г.	1967 г.	1968 г.	1969 г.
Январь	1,06	0,94	1,02	1,00	1,05
Февраль	1,01	0,88	0,79	1,29	0,89
Март	0,67	0,90	0,78	0,67	0,67
Апрель	0,77	0,64	0,86	0,70	0,70
Май	0,63	0,73	0,79	0,71	0,73
Июнь	0,72	0,59	0,70	0,71	0,75
Июль	0,82	0,88	0,98	0,86	0,84
Август	1,43	1,18	1,27	1,38	1,43
Сентябрь	1,56	1,66	1,35	1,54	1,60
Октябрь	1,29	—	1,16	1,22	1,27
Ноябрь	0,97	—	1,02	1,00	1,06
Декабрь	1,06	—	1,28	0,93	0,99

(Скотсблафф, Небраска, США) и на океанской (около Калифорнии) с ноября 1965 г. по январь 1967 г. до высот 9,2 км. Измерения показали, что концентрации трития имеют тенденцию, хотя и не строгую, к увеличению с высотой. Минимальные концентрации трития за весенне-летний период наблюдались на высоте 2300 м над уровнем моря (1200 Т.Е.), а максимальные — на высоте 9 км (26000 Т.Е.). Начало возрастания концентрации трития в верхних слоях атмосферы относится к декабрю

Таблица 6

Концентрации трития в декабре 1969 г. в атмосферных осадках некоторых станций Европы и Азии

Станция	Относительная средне- месячная концентра- ция трития, $W_{69} =$ $= C_{12}/C$	Станция	Относительная средне- месячная концентра- ция трития, $W_{69} =$ $= C_{12}/C$
Архангельск	0,69	Тегеран	1,99
Рига	0,64	Москва	2,24
Одесса	0,65	Каменная	1,93
Вена	0,57	Стель	
Анкара	0,25	Тбилиси	3,30

Таблица 7

Зависимость концентрации трития в атмосферных осадках от высоты пункта опробования

Место отбора	Высота отбора, м	Среднегодовая концентрация в осадках, О.Е.	
		1971	1972
Октябрьян	850	37*	82
Гарновит	1100	114	162
Арагац в/г	3228	143	201
Памир, ледник Абрамова	4500	65	72

\* Мало данных.

(как в 1965 г., так и в 1966 г.), но максимальные значения на малых высотах достигаются на три месяца позже, чем близ тропопавзы, а минимальные значения запаздывают на один месяц. Амплитуда сезонных колебаний на высоте 7,5 – 9 км в 10 раз выше, чем близ поверхности Земли.

Зависимость концентрации трития в атмосферных осадках от высоты точки опробования изучена очень слабо. В табл. 7 представлены среднегодовые значения концентрации трития в атмосферных осадках, отобранных в районе горы Арагац (АрмССР) в 1972 г. До высоты 3500 м наблюдается рост концентрации трития с высотой. Возможно, в среднем это соответствует и распределению концентрации трития в атмосферной влаге этого района. Концентрации трития в соответствующих годовых слоях Памирского ледника, расположенного на высоте 4500 м ниже. Такое явление может объясняться различным происхождением атмосферной влаги, образующей осадки в значительно удаленных друг от друга районах.

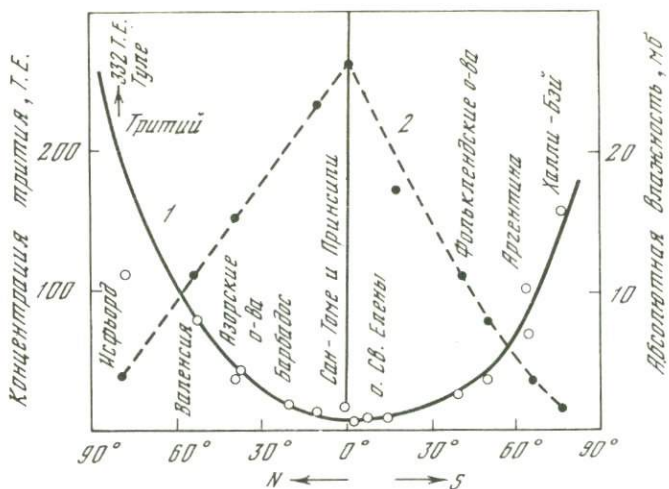
**Закономерности глобального распределения концентрации трития в атмосферных осадках.** Наблюдения, проводившиеся на станциях север-

ного полушария после термоядерных испытаний, показали, что форма кривой зависимости концентрации трития в атмосферных осадках от времени в большинстве мест одна и та же, но абсолютные уровни различны в зависимости от географического положения станции. Это обстоятельство указывает на наличие единого источника поступления трития в гидрологический цикл, несмотря на то, что термоядерные испытания проводились в разных районах. Таким источником, как говорилось выше, является стратосфера. Итак, должна существовать закономерность глобального распределения трития. Карта распределения этого изотопа в атмосферных осадках за 1963 г. — год максимальных его выпадений — была построена Эрикссоном [8]. Однако с тех пор произошло значительное перераспределение трития по земному шару.

В связи с перемещиванием резервуаров стратосферы северного и южного полушария, а также интенсивным выпадением трития из стратосферы северного полушария разница концентраций трития в атмосферных осадках обоих полушарий уже не столь значительна. Хотя абсолютные значения содержания трития в атмосферных осадках сейчас значительно превышают естественные уровни, характер глобального распределения трития в последние годы близок к естественному как никогда ранее.

Возросшее число станций сети МАГАТЭ/ВМО позволило построить более подробную картину распределения трития в атмосферных осадках земного шара. Однако сеть станций еще редка, а временные колебания концентрации трития значительны, поэтому построение карт для интервала времени, меньшего чем год, могло бы дать значительные искажения среднего распределения концентрации трития. На рис. 1—2 (вкл.) показаны глобальное пространственное распределение трития в атмосферных осадках земного шара и изменения пространственного распределения со временем (1964 г., 1969 г.), что связано с поглощением трития океанами. Прежде всего вызывает интерес подобие изолиний концентрации трития за эти годы, указывающее на существенно постоянный характер распределения трития в атмосферных осадках. Вторая основная черта — общее уменьшение концентрации трития с широтой как для океанов, так и для континентов.

На рис. 3 показано изменение концентрации трития в атмосферных осадках с широтой над Атлантическим океаном. Одновременно на графике отложена среднегодовая абсолютная влажность воздуха. Аналогичный график построен и для атмосферных осадков островов Тихого океана за 1965 и 1969 гг. (рис. 4). Видно, что ассиметричное распределение концентрации трития относительно экватора в 1965 г. почти сошло на нет к 1969 г. Однако на станциях северного полушария в атмосферных осадках концентрация трития все же выше, в противоположность распределению для Атлантического океана. Вероятно, это превышение обязано атмосферному стоку НТО с Азиатского материка. Такой характер меридионального распределения обусловлен несколькими причинами; во-первых, преимущественным поступлением трития из стратосферы на северных широтах; во-вторых, большим разбавлением стратосферного трития атмосферным воздухом с высоким влагосодержанием на низких широтах; в-третьих, более интенсивным вымыванием трития при обмене атмосферной влаги с



Р и с. 3. Распределение концентрации трития (1) в атмосферных осадках и влажности (2) по широте для островных станций Атлантического океана. 1969 год

поверхности океана. Скорость этого процесса прямо пропорциональна влажности атмосферы. Наконец, некоторое влияние на неравномерность распределения концентрации трития в атмосферных осадках северного и южного полушарий может оказать и соотношение площади материков и океанов, которое в северном полушарии убывает с широтой, что делает широтный эффект здесь более резким.

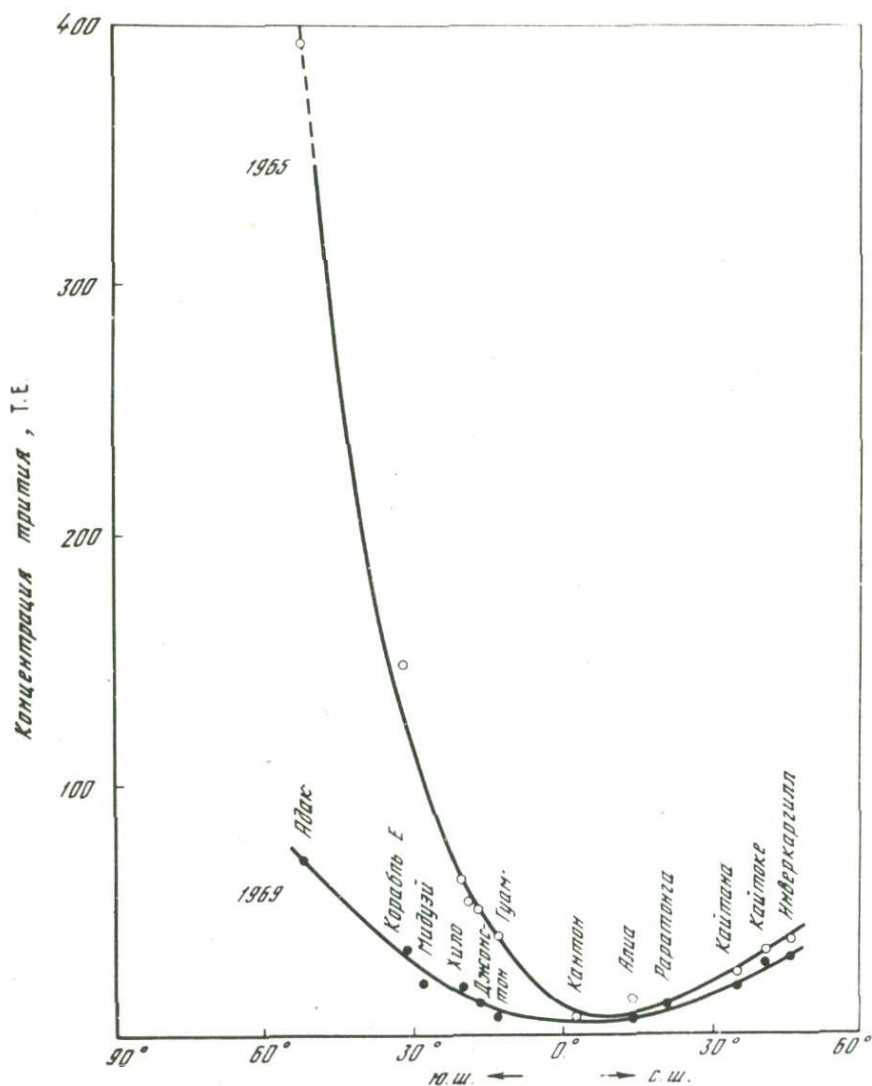
Следующей характерной особенностью распределения трития в атмосферных осадках является то, что на одной и той же широте концентрация его выше над континентами, чем над океаном. При движении воздушных масс над континентами происходят два явления, которые поддерживают и увеличивают концентрацию трития в атмосферной влаге:

- 1) переиспарение континентальных поверхностных вод примерно с такой же концентрацией трития, как и в атмосферных осадках;
- 2) обогащение тритием при обмене с воздухом верхней тропосферы и стратосферы, содержащими высокоактивные пары воды.

Решающим фактором является, конечно, то, что здесь отсутствует разбавление низкоактивной океанской водой.

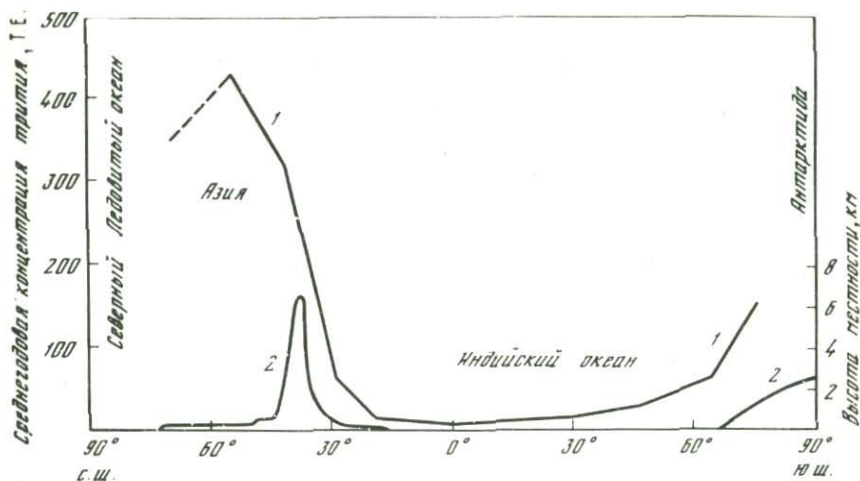
Рельеф континентов также оказывает существенное влияние на распределение трития в атмосферной влаге. Хребты препятствуют свободной циркуляции нижних слоев атмосферы и являются своего рода водоразделами для потоков атмосферной влаги, которая в основной своей массе сосредоточена в нижних 5 км атмосферы.

Рассмотрим разрез по меридиональному поясу 80–90° в.д. (рис. 5). Особенностью этого профиля является наличие мощных горных хребтов, простирающихся в широтном направлении (Гималаи, Гиндукуш Тянь-Шань, Памир) в поясе 35–40° с.ш. с высотами, достигающими 7000 м. Хребты препятствуют попаданию атмосферной влаги Атланти-



Р и с. 4. Распределение концентрации трития в атмосферных осадках по широте для островных станций Тихого океана в 1965 и 1969 гг.

ческого океана, получившей высокую концентрацию трития после прохождения Евразийского материка, на южную оконечность этой горной системы. С другой стороны, Сибирь и Средняя Азия также изолированы от поступления атмосферной влаги, испарившейся из Персидского залива и Индийского океана, с низким содержанием трития. Это объясняет разный градиент концентрации трития в атмосферной влаге в районе хребта. В северной части атмосферные осадки образуются за счет испарившейся воды Атлантического океана. В южной (Бомбей



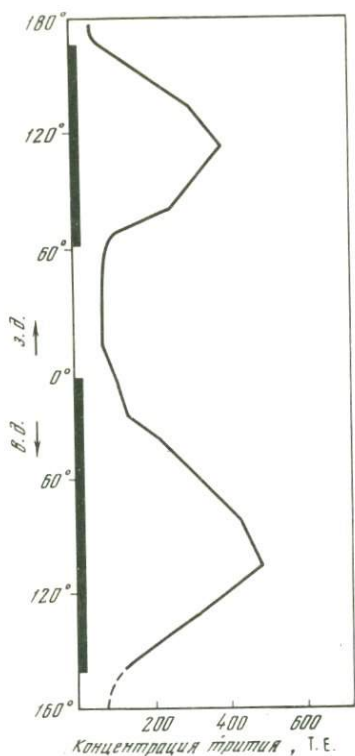
Р и с. 5. Концентрация трития (1) в атмосферных осадках для станций, расположенных в меридиональном поясе 80–90° в.д. (I), в зависимости от высоты местности (2) по данным за 1969 г.

и Нью-Дели) источником атмосферных осадков является Индийский океан. Далее, по направлению к югу, следует обычное широтное распределение океанического типа.

Для иллюстрации континентального эффекта рассмотрим распределение трития в широтном поясе 50–60° с.ш. (рис. 6) [30], который проходит через Северную Америку, Атлантический океан, Европу, Азию и Тихий океан. Атмосферные осадки как северной части Евразийского материка, так и Северной Америки имеют атлантическое происхождение. При поступлении в Европу влагонесущая воздушная масса по мере продвижения на восток обогащается тритием, и в районе примерно 100° в.д., концентрация трития достигает максимума, после чего начинается спад, обусловленный разбавляющим действием атмосферной влаги тихоокеанского происхождения. Над Тихим океаном концентрация трития падает примерно до 100 Т.Е. В западном полушарии имеет место такое же распределение.

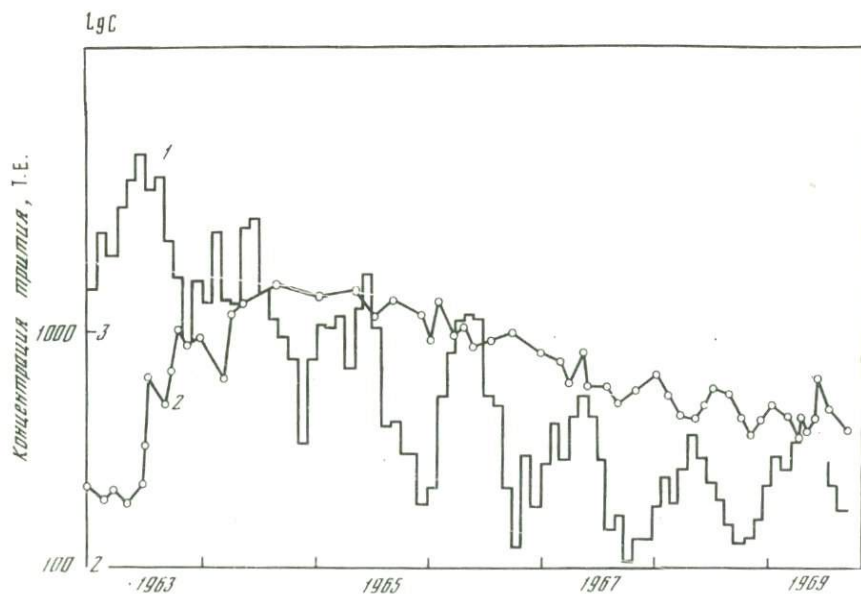
**Региональное распределение концентрации трития в атмосферных осадках.** Обращает на себя внимание то обстоятельство, что после проведения термоядерных испытаний концентрации трития в северном полушарии были намного выше, чем в южном, причем граница распространения термоядерного трития четко проходила по экватору. Однако отдельные районы земного шара имеют свои особенности в распределении трития.

**Северная Америка.** Атмосферные осадки образуются главным образом за счет испарений Атлантического океана и Мексиканского залива. Изгиб изолиний концентраций трития подтверждает это положение. На западе Северной Америки расположены Кордильеры, которые препятствуют поступлению тихоокеанских воздушных масс в центральную часть района, о чем говорит большой градиент концентраций трития на западном



Р и с. 6. Концентрация трития в атмосферных осадках для широтного пояса 50–60° с.ш. по данным за 1969 г.

Р и с. 7. Многолетние изменения концентрации трития в атмосферных осадках над Оттавой (1) и в воде реки Оттава (2)



побережье. Однако тихоокеанские воздушные массы попадают в северную часть района со стороны Аляски, что вызывает изгиб изолиний концентрации трития во внутрь континента. Область максимальных концентраций трития — центральная часть Канады (Форт-Смит, Эдмонтон). На этой территории расположено 15 станций МАГАТЭ/ВМО и около 15 станций Национальной сети станций США. Временное распределение трития в атмосферных осадках здесь примерно такое же, как в районе Оттавы (рис. 7). Широтный эффект значителен.

Западная и Центральная Европа. Средиземное море. Измерения концентрации трития в атмосферных осадках проводятся для 11 станций сети МАГАТЭ/ВМО (Исфьорд, Листа, Валенсия, Рейкьявик, Гибралтар, Вена, Генуя, Афины, Анкара, Анатолия и Бет Даган). Кроме того, на территории организованы национальные полигоны: в Скандинавии (около 35 станций), во Франции (около 30 станций), в Австрии (9 станций), на Ближнем Востоке (около 10 станций).

Атмосферные осадки, выпадающие в рассматриваемом районе, приносятся воздушными массами, идущими с Атлантического океана. Преобладающее направление переноса — с запада на восток. Климат северной части района определяется Северо-Атлантическим течением, в связи с чем концентрации трития в атмосферных осадках на севере аномально низки по сравнению с концентрациями трития в атмосферных осадках для других станций, расположенных на одинаковой широте. На распределение трития в южной части района значительное влияние оказывает испарение с поверхности Средиземного моря. Заметного широтного градиента, такого, как в Северной Америке, нет. Однако наблюдается значительный рост концентрации трития с запада на восток на всех широтах, что соответствует направлению основного переноса атмосферной влаги (см. рис. 2). Изменение концентрации трития со временем примерно такое же, как в Северной Америке [24].

Т е р р и т о р и я С С С Р. Работы по оценке распределения концентрации трития на территории СССР были начаты со второй половины 1969 г. Отделом изотопных исследований природных вод ИВП АН СССР и ГУГМС. Сеть тогда состояла из 11 станций, расположенных в Риге, Архангельске, Москве, Тбилиси, Ташкенте, Нарыне, Новосибирске, Иркутске, Якутске, Петропавловске-Камчатском. В 1970 г. сеть была дополнена станциями в Ростове-на-Дону и Хабаровске, а в 1972 г. — в Перми, Омске, Салехарде, Дудинке, Енисейске, Сковородино и Холмске. Таким образом, в настоящее время сеть станций на территории СССР насчитывает 20 пунктов. Своеобразие расположения территории Советского Союза заключается в ограничении ее с юга высокими горными хребтами, что препятствует поступлению атмосферной влаги с Индийского океана. На всей территории в среднем преобладает перенос влаги с северо-запада на восток. Особенно отчетливо это выражено в осенне-зимние месяцы. Летом в связи с усилением циклонической деятельности на территорию Восточной Сибири могут прорываться воздушные массы с Южно-Китайского моря, которые проходят через Центральную Азию до Иркутска, или же тихоокеанские воздушные массы, приносящие влагу со сравнительно небольшой концентрацией трития. На дальневосточных станциях Сковородино, Хабаровск, Холмск

перепады концентраций трития между отдельными месяцами могут быть крайне велики в зависимости от преобладания осадков атлантического (прошедших огромный путь через континент) или тихоокеанского происхождения. Изолинии концентраций трития в атмосферных осадках как бы опоясывают Советский Союз по границам, что позволяет выделить его в самостоятельную территорию.

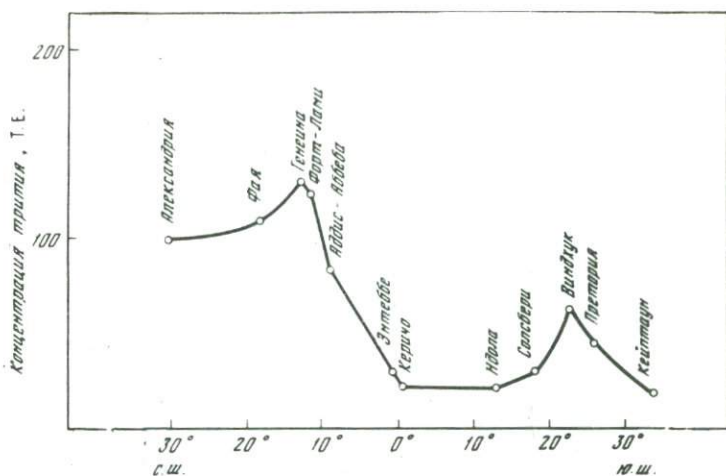
Распределение в атмосферных осадках трития в 1969 г. в СССР нанесено на общую схему (рис. 8, вкл.). На рис. 8. показано его распределение в 1969–1974 гг. Для большей представительности среднегодовые концентрации, полученные за весь период наблюдений 1969–1974 гг., были объединены и нормализованы по отношению к концентрациям трития в атмосферных осадках, выпадающих над Новосибирском. Полученное распределение полностью отражает характеристики среднегодового влагопереноса в атмосфере над территорией СССР. Самые высокие среднегодовые уровни в Советском Союзе (и на всем земном шаре) отмечены в районе Иркутска.

Хорошо заметно, насколько сильное влияние на концентрацию трития в атмосферных осадках оказывает изъятие этого изотопа из атмосферной влаги над поверхностью океанов и морей при молекулярном обмене. Даже такие небольшие материковые массивы, как Скандинавский полуостров и Малая Азия, и такие малые водные бассейны, как Балтика и Черное море, вызывают значительные возмущения в концентрационном поле трития. Очевидно, такого же рода возмущения должны наблюдаться и на Дальнем Востоке СССР. Однако редкая сеть станций в этом районе исключает возможность получения детального поля трития. Указанное распределение может быть с успехом использовано для расчета среднегодовой скорости поступления трития в тропосферу, скорости молекулярного обмена и, следовательно, испарения. Обобщенная кривая сезонных колебаний концентраций трития соответствует таковой для Европы и Северной Америки: максимум — в июне и минимум — в ноябре. Как и на других станциях земного шара, максимальное выпадение трития наблюдалось в 1963 г.

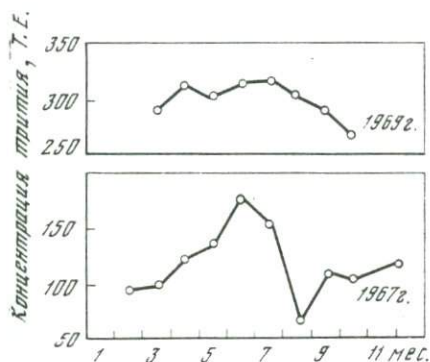
**Ю г о - В о с т о ч н а я А з и я.** Район представлен станциями: Бахрейн, Карачи, Нью-Дели, Бомбей, Сингапур.

В южной Азии невысокие концентрации трития связаны с оживленной муссонной деятельностью, приносящей атмосферные осадки с Индийского океана. Наблюдается широтный градиент концентрации трития. В связи с малым числом наблюдений трудно представить график сезонных колебаний трития в осадках. Скорость падения среднегодовой концентрации после термоядерных испытаний та же, что и для остальных станций северного полушария.

**Д а л ь н и й В о с т о к.** Положение на подветренной стороне относительно основного направления переноса воздушных масс и в то же время близость к Тихому океану, воздушные массы которого играют важную роль в атмосферной циркуляции района, почти полностью исключают возможность фиксации весенне-летнего максимума концентрации трития для этого района. Территория представлена станциями Гонконг, Пхохан и Токио. Советские станции Хабаровск, Холмск и Петропавловск-Камчатск-



Р и с. 9. Меридиональное распределение концентрации трития в Африке (1968 г.)



Р и с. 10. Сезонная зависимость концентрации трития в атмосферных осадках в Бамако (Мали; Африка)

кий также могут быть отнесены к этой зоне. Заметен сильный меридиональный эффект. На расположенных внутри континента станциях (Пхохан, Хабаровск) концентрации трития намного выше, чем на островных, лежащих на той же широте (Токио, Холмск).

Африка. Своеобразие положения этого континента заключается в том, что он разделен экватором на две части и что системы атмосферной циркуляции в Северной и Южной Африке разные. Это сказалось на концентрациях трития в атмосферных осадках, особенно в периоды термоядерных испытаний и в первое время после них. К 1968—1969 гг. концентрации в осадках над континентом распределились более равномерно (рис. 9), однако в северной его части уровни трития все же выше. Это может быть связано с тем, что ширина северной части континента намного больше, чем южной, поэтому здесь сказывается влияние континентального эффекта. Существование континентального эффекта для пояса 10—15° с.ш. кажется вполне возможным. Следовательно, даже на низких широтах существует подпитка атмосферной влаги стратосферным тритием.

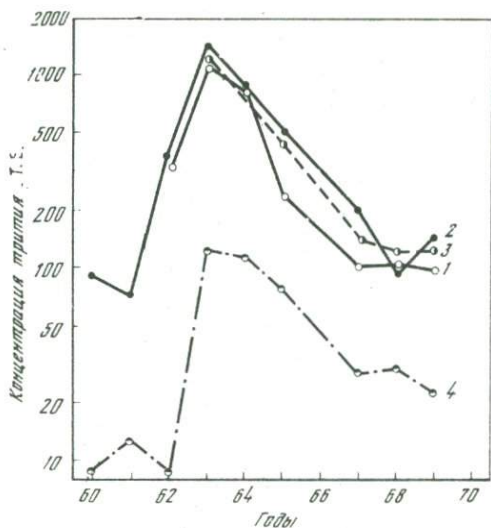
Поскольку Африка расположена в двух полушариях, следует рассматривать сезонные и многолетние изменения концентрации трития в

атмосферных осадках для двух ее частей отдельно. Сезонные вариации в северной части континента показаны на примере станции Бамако ( $12^{\circ}63'$  с.ш., Мали) (рис. 10) для осадков 1967 и 1969 гг. Из графика видно, что концентрация трития летом здесь выше, хотя сезонный максимум выражен слабее, чем для северных станций. Многолетнее изменение концентраций трития в атмосферных осадках для четырех станций Северной Африки (Александрия, Хартум, Форт-Лами и Энтеббе) показано на рис. 11. Максимум, как и для всех станций северного полушария, приходится на 1963 г. Скорость падения уровней трития замедлилась в 1967 г. Однако заметны и некоторые отличия. Для Александрии, расположенной на севере континента, время полувыведения трития составляет 1,1 года, т.е. величину, близкую к полученной для остальных станций северного полушария. Для Хартума и Форт-Лами, расположенных примерно на  $12-15^{\circ}$  с.ш., это время составляет 1,5 года, а для Энтеббе ( $00^{\circ}0,5'$  с.ш.) — 2,2 года. Для последней станции результат, возможно, связан с тем, что здесь уровни трития вообще низки и сказывается демпферное влияние океана, но разница между скоростью падения концентрации трития в атмосферных осадках между Александрией, с одной стороны, и Хартумом и Энтеббе — с другой, вообще необъяснима, поскольку среднегодовые концентрации трития на всех этих станциях примерно одинаковы.

Концентрации трития в атмосферных осадках на станциях Африки, расположенных выше экватора, подчиняются в общем тем же закономерностям, что и на других станциях южного полушария, где ход сезонной зависимости сдвинут по фазе по сравнению с северным полушарием. Максимум имеет место в сентябре, минимум — в марте. Однако в зависимости от географического расположения эта закономерность для отдельных станций нарушается. Среднегодовые концентрации трития в атмосферных осадках также возрастают по направлению к высоким широтам (см. рис. 9) и обнаруживают континентальный эффект. Максимальные уровни трития наблюдались в 1964 г., и их спад до современных значений происходил гораздо медленнее, чем в северном полушарии (кроме расположенной ближе к экватору станции Дар-эс-Салам). Период полувыведения 5–6 лет.

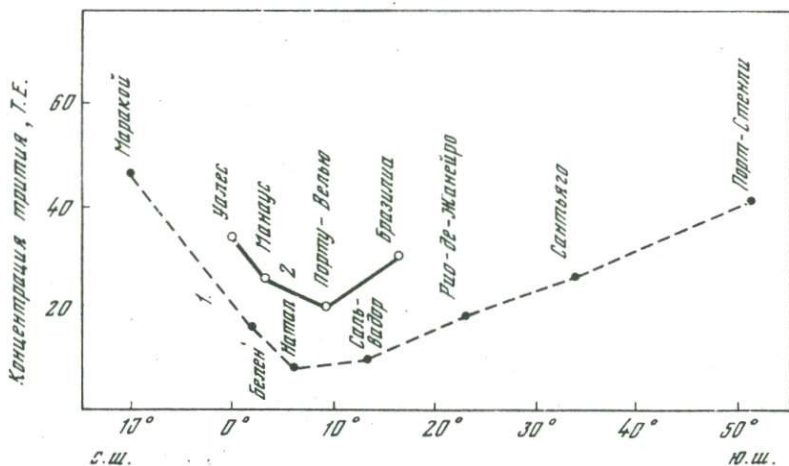
Южная Америка представлена 20 станциями. Систематический отбор проб на изотопный анализ начал производиться только с 1965 г. Область максимальных концентраций находится в центре материка (станция Порту-Велью, Куяба, Куско, Бразилиа). На прибрежных станциях концентрации трития в атмосферных осадках значительно ниже (рис. 12). К югу и северу от  $10^{\circ}$  ю.ш. они постепенно повышаются. Максимальные уровни, судя по данным для Фольклендских островов (Порт-Стэнли), были в 1965 г. Многолетние изменения концентрации трития в атмосферных осадках в общем такие же, как для всего южного полушария. Весенний максимум лучше выражен для района, находящегося внутри континента.

Австралия и Новая Зеландия. Несмотря на относительно небольшой размер, Австралийский материк довольно резко искажает равномерное распределение изолиний концентрации трития в атмосферных



Р и с. 11. Изменение среднегодовой концентрации трития в атмосферных осадках над Северной Африкой

1 — 31°20' с.ш., Александрия; 2 — 15°60' с.ш. Хартум; 3 — 12°13' с.ш., Форт-Лами; 4 — 0°05' с.ш. Энтеббе



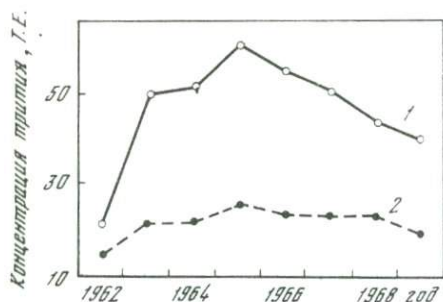
Р и с. 12. Изменение среднегодовой концентрации трития в атмосферных осадках над Южной Америкой в 1967 г. и проявление континентального эффекта

1 — прибрежные станции; 2 — внутриматериковые станции

осадках над южной частью Тихого и Индийского океанов (рис. 2). Район представлен десятью станциями, 6 из которых находятся в Австралии, а 4 — в Новой Зеландии и на близ расположенном от нее о-ве Кемпбелл. Из многолетних изменений концентраций трития в Мельбурне и Кайтайя за период 1962—1969 гг. видно, что максимальных значений они достигли в 1965 г., т.е. через 2 года после максимальных выпадений трития в

в северном полушарии (рис. 13). Французские испытания термоядерного оружия, проводившиеся в южной части Тихого океана не оказали заметного влияния на многолетнее распределение трития, по-видимому, из-за небольшой мощности взрываемых устройств. На рис. 14 показано сезонное изменение концентрации трития в атмосферных осадках в 1966 г. На обеих станциях (Мельбурн и Кайтайя) отчетливо выделен весенне-летний максимум; как и для большинства станций южного полушария, он приходится на сентябрь. Пространственное распределение трития в среднем за семилетний период с 1963 по 1969 г. (рис. 15) показывает, что Австралийский материк вызывает значительную трансформацию изотопного состава атмосферных осадков. Положение области максимальных концентраций не в центре континента, а на юго-восточной его оконечности (в районе Мельбура) свидетельствует о преобладающем и устойчивом среднегодовом переносе осадкообразующих воздушных масс с северо-запада на юго-восток. Это также заметно по уровням трития в южной части Новой Зеландии. Несмотря на более северное положение Инверкаргилла по сравнению с о-вом Кемпбелл, концентрация трития в атмосферных осадках на первой станции гораздо больше, чем на второй. Такого рода распределение предоставляет любопытную возможность экспериментально рассчитать атмосферный сток влаги Австралии по балансовым уравнениям для переноса трития и воды. Севернее и восточнее Австралии и Индонезии и на островах Тихого океана концентрация трития значительно меньше.

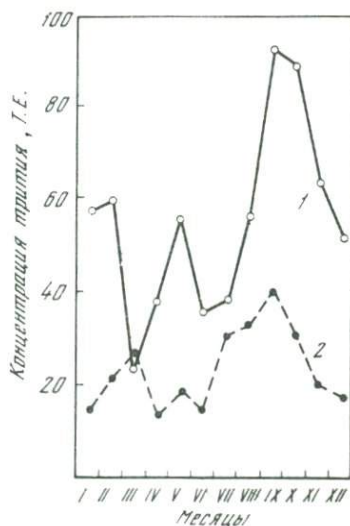
**Распределение трития в атмосферных осадках над океаном.** О содержании трития в атмосферных осадках над океаном можно сделать заключение по его уровням на островных станциях. Из рис. 1–2, где представлено глобальное распределение трития над земным шаром, видно, что области минимальных концентраций расположены в экваториальной зоне. Существуют три таких района. Первый, самый обширный, находится в Тихом

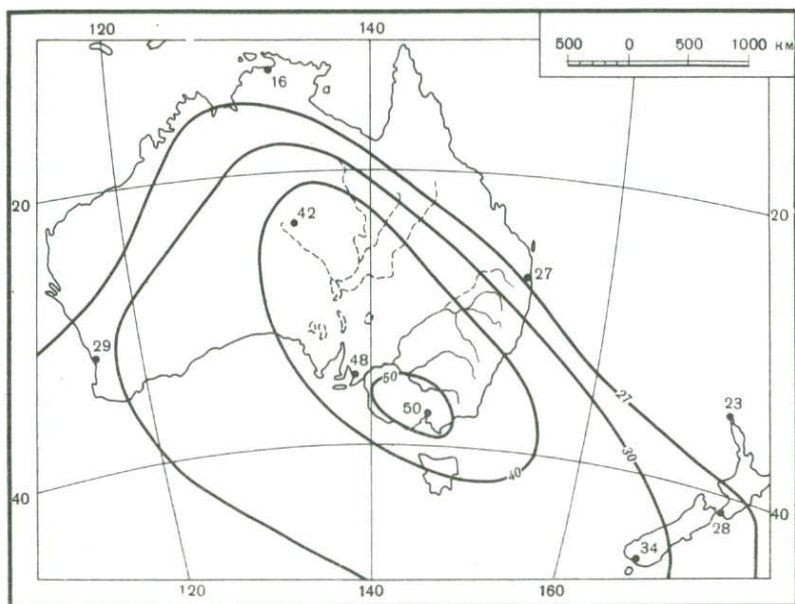


Р и с. 13. Изменение среднегодовой концентрации трития в Мельбурне (1) и Кайтайе (2)

Р и с. 14. Сезонные колебания концентрации трития в атмосферных осадках над Австралией и Новой Зеландией в 1966 г.

1 — Мельбурн; 2 — Кайтайя





Р и с. 15. Распределение концентрации трития в атмосферных осадках над Австралией и Новой Зеландией по средним значениям за 1963–1969 гг.

океане ( $10^{\circ}$  с.ш. –  $25^{\circ}$  ю.ш.,  $160^{\circ}$  в.д. –  $100^{\circ}$  з.д.), второй – в Индийском океане ( $60^{\circ}$  в.д. –  $100^{\circ}$  в.д.,  $15^{\circ}$  ю.ш. –  $25^{\circ}$  ю.ш.), третий – в Атлантике ( $5^{\circ}$  с.ш. –  $20^{\circ}$  ю.ш.,  $40^{\circ}$  з.д. –  $0^{\circ}$ ). Такое расположение связано с интенсивным влагообменом между атмосферой и океаном в этих районах и поэтому – сильным разбавлением атмосферного трития низкоактивной влагой. К северу и югу от этих зон концентрации трития в атмосферных осадках постепенно повышаются, отражая общие закономерности влагообмена между атмосферой и океаном. В северном полушарии концентрации трития несколько выше из-за большей площади материков. Связь между влажностью атмосферы и концентрацией трития показана на рис. 3.

**Взаимосвязь концентрации трития в атмосферных осадках с параметрами влагопереноса в атмосфере.** Рассмотренное выше глобальное распределение трития показывает, что его распространение не может быть обусловлено случайными факторами, а управляется такими же закономерностями, как и влагооборот в атмосфере. Механизм формирования концентрации трития в атмосферных осадках выглядит следующим образом. Испаряющаяся поверхностная океанская вода с очень низкой концентрацией трития увлекается вверх восходящими потоками воздуха. Скорость подъема воздуха в среднем небольшая и составляет 3 – 5 м/с. Однако при особых метеорологических условиях, например при неустойчивой термической стратификации атмосферы, она может превышать и 10 м/с. Образовавшиеся водяные пары в течение суток могут подняться на высоту нескольких километров. С другой стороны, процессы перемешивания ат-

мосферы и стратосферы такие, как высотные циклоны, вызывающие прогиб тропопаузы и инверсию в тропосфере стратосферного воздуха, вихревая диффузия и другие, ведут к проникновению в тропосферу водяных паров с высокой концентрацией трития. В одно и то же время в полушарии может наблюдаться пять событий прорыва стратосферного воздуха в тропосферу. Эти прорывы редко могут вызывать кратковременные локальные повышения концентрации трития в атмосферных осадках ввиду того, что НТО быстро перемешивается по всему полушарию струйными потоками в верхней тропосфере и из-за демпферного влияния сравнительно малоактивной тропосферной влаги. Исключением является ранее приведенный пример аномально высоких концентраций трития в декабре 1969 г. над Восточной Европой (центральной частью), Кавказом и Северным Ираном.

Вертикальное распределение трития показывает, что его проникновение в верхние слои тропосферы начинается в декабре и продолжается до июня—июля. Зимой перенос, по-видимому, осуществляется за счет вихревой передачи, а весной и летом за счет высотных циклонов, тропических циклонов и т.д. Испарившийся водяной пар смешивается со стратосферной тритиевой водой и, попадая на уровень конденсации, образует облака. Если облака водяные, то процесс обогащения тритием идет дальше — за счет молекулярного обмена. Чем дольше влага или облако находится в атмосфере, тем больше они насыщаются стратосферным тритием. Этим и объясняется рост концентрации трития в атмосферных осадках по мере их продвижения в глубь континента, где атмосферная влага не разбавляется низкоактивной океанской влагой. Многие исследователи, которые пытались описать математически наблюдаемые концентрации трития в атмосферных осадках, — Либби [50], Эрикссон [33], Шелл и др. [67] исходили из уравнения баланса для атмосферной влаги и атмосферной тритиевой воды. Для того чтобы более наглядно продемонстрировать эффекты глобального распределения трития, мы сделаем ряд допущений и получим более простое выражение для описания движения атмосферной влаги. Уравнения баланса атмосферной влаги запишем в виде

$$\frac{dW}{dt} = E - P,$$

где  $W$  — влагосодержание атмосферы;  $E$  и  $P$  — величины испарения и осадков в единицу времени соответственно.

Составим уравнение баланса НТО в атмосферной влаге над океаном:

$$d(WC_a) = q dt - C_a P dt + C_0 dt - M(C_a - C_0) dt, \quad (1)$$

где  $W$  — влагосодержание атмосферы;  $C_a$  — концентрация трития в атмосферной влаге;  $q$  — скорость поступления трития из стратосферы;  $t$  — время пребывания воздушной массы над океаном;  $C_0$  — концентрация трития в поверхностной океанской воде;  $M$  — скорость вихревой передачи атмосферной влаги в поверхностную океанскую воду. Здесь и далее мы будем пренебрегать фракционированием трития при фазовых переходах.

Последняя составляющая уравнения, согласно полученным нами экспериментальным данным, пропорциональна градиенту концентрации трития между поверхностной океанской водой и водяным паром и влажностью атмосферы. В левой части уравнения дано изменение содержания трития в атмосферной влаге за время  $dt$ . В правой части — первый член обозначает поступление трития из стратосферы, второй — унос трития осадками, третий — поступление трития из океанской воды при испарении, четвертый — унос трития в океан за счет молекулярного обмена. При составлении уравнения было сделано допущение о том, что концентрация трития в дожде равна средней концентрации его во влаге во всем влагосодержащем слое и что концентрация трития в поверхностной океанской воде меняется незначительно по сравнению с концентрацией в атмосферной влаге, а скорость поступления его из стратосферы постоянна во время движения воздушной массы. Преобразуем уравнение (1) и, учитывая, что

$$\frac{dW}{dt} = E - P, \text{ получим}$$

$$\frac{dC_a}{dt} + C_a \frac{E + M}{W} = q + C_o \frac{E + M}{W}. \quad (2)$$

Решение данного уравнения запишется в виде

$$C_a = C_o + \frac{q}{E + M} \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{E + M}{W} t \right\} \right]. \quad (3)$$

Постоянная интегрирования при этом определяется из начальных условий:  $t = 0$ ;  $C_a = C_o$ .

Из уравнения (3) видно, что концентрация трития в атмосферной влаге тем больше, чем меньше влагосодержание  $W$  и взаимодействие океана с атмосферой, выражаемые через  $E$  и  $M$ . Эта закономерность наблюдается и в действительном глобальном распределении трития в атмосферных осадках. Влагосодержание, испарение и молекулярный обмен в высоких широтах будут меньше, что и вызывает широтный эффект. Поскольку скорость испарения пропорциональна дефициту влажности  $p_o - p$ , скорость молекулярного обмена — влажности атмосферы  $p$  и оба этих процесса одинаково связаны со скоростью ветра, уравнение (3) можно переписать в виде

$$C_a = C_{a_o} + \frac{q}{kp_o} \left[ 1 - \exp \left\{ -h \frac{k}{l} \right\} \right], \quad (4)$$

где  $P_o$  — давление насыщенных паров при температуре поверхности океана;  $h$  — относительная влажность;  $l$  — определяется из соотношения  $W = lp$ , а  $k$  из  $E = k(1 - p)$  и  $M = kp$ . Из уравнения (4) видно, что концентрация трития в атмосферных осадках над океаном однозначно связана с температурой поверхности океана.

Теперь попытаемся установить взаимосвязь между концентрацией трития в осадках и временем пребывания воздушной массы над континентом.

Составим уравнение баланса:

$$d(WC_a) = qdt - C_a Pdt + C_E Edt. \quad (5)$$

Здесь  $C_E$  – концентрация трития в испарившейся континентальной воде.

Поскольку разница концентраций трития в поверхностной континентальной воде и в атмосферных осадках незначительна, можно в первом приближении считать, что  $C_E \approx C_a$ .

Используя уравнение баланса для атмосферной влаги, получим

$$C_a = const + \frac{q}{W}t. \quad (6)$$

Постоянная интегрирования определяется из начальных условий. При  $t = 0$  концентрация трития в атмосферной влаге соответствует таковой для океанской атмосферной влаги, поступающей на континент. Тогда

$$C_a = C_{a_0} + \frac{q}{W}t. \quad (7)$$

Это уравнение объясняет континентальный эффект. Действительно, чем больше времени воздушная масса движется над континентом, тем выше  $C_a$  и зависимость  $C_a(t)$ , как было видно из многих приведенных примеров распределения концентрации трития в атмосферных осадках различных районов земного шара, близка к линейной.

### 3. ТРИТИЙ В ОКЕАНСКИХ ВОДАХ

Океаны служат другим полюсом в циркуляционной системе кругооборота трития в природных водах. Если источником трития является стратосфера, а тропосферная влага и поверхностные воды суши – транспортирующими агентами, то Мировой океан представляет собой резервуар стока для подавляющей доли трития, образующегося на Земле; несмотря на то, что концентрации трития в океанской воде очень малы, именно океан является основным резервуаром трития на Земле. По самым заниженным оценкам в нем должно было храниться не менее 85% всего присутствующего на Земле природного трития. Вот почему знание естественных концентраций трития в океане необходимо для подсчета скорости образования естественного трития, знание которой, в свою очередь, нужно для восстановления моделей выпадения трития в дотермоядерную эпоху. Кроме того, измерения трития в океане представляют собой самостоятельный океанографический интерес для изучения динамических характеристик циркуляции вод океана, особенно его деятельного верхнего слоя.

Однако, к сожалению, имеющиеся данные по содержанию трития в океанских водах редки и несистематичны, что объясняется большими затратами при отборе проб воды и сложностью анализа малых концентраций трития. Это позволяет установить лишь самые общие черты глобального распределения трития в океанских водах.

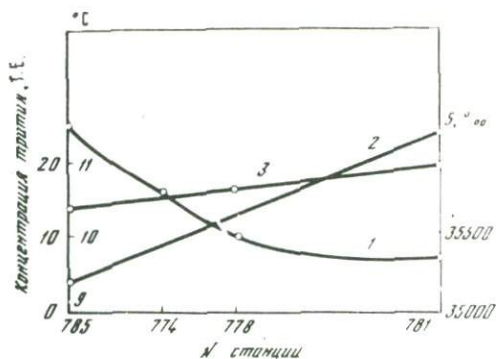
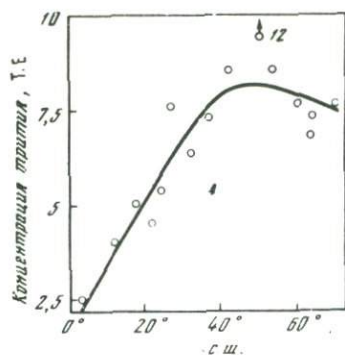
Сбор данных начался вскоре после открытия существования трития в триродных водах. Было показано, что он находится в измеримых количествах в поверхностной воде океанов. Определяя концентрацию трития в воде Тихого океана в период, предшествовавший испытаниям термоядерных устройств, Либби получил ее величину, равную примерно 0,5 О.Е. [47], Браун – 1 Т.Е. [17], Бегеманн и Либби – 1 Т.Е. [12]. После начала термоядерных испытаний в марте 1953 г. концентрация трития возросла примерно вдвое и достигла в среднем 1,9 Т.Е. [44]. Такие концентрации трития на существующих в то время установках было крайне трудно определить с достаточной степенью точности.

Мюнних и др. [54] изучали меридиональное распределение концентрации трития и  $C^{14}$  в Атлантическом океане. Максимальные их уровни были найдены на средних широтах. Слабое понижение концентрации трития в поверхностной воде северных широт было вызвано усиленным перемешиванием океанских вод. Сезонные колебания уровня трития объяснялись лучшими условиями перемешивания зимой. Глубинные профили показали увеличение глубины слоя скачка от экватора к северу (75 м на экваторе, 800 м на 60° с.ш.).

Докинс и др. [25] провели большую работу по оценке уровней трития в поверхностных водах Тихого океана от 14° ю.ш. до 52° с.ш. за период 1959–1966 гг. Был обнаружен сезонный характер колебаний концентрации трития (летний максимум). Отмечено быстрое изменение содержания трития в поверхностной воде с изменением содержания трития в атмосфере. Максимальные уровни трития были зафиксированы в 1964–1965 гг., т.е. через три года после проведения больших серий термоядерных испытаний 1961–1962 гг. Уровень трития в поверхностной воде возрос в 1963 г. с 15 до 24 Т.Е. Отмечено увеличение концентрации трития в поверхностной воде по направлению к северу (от 3 Т.Е. на экваторе до 27 Т.Е. на 50° с.ш. в 1964 г.).

В работах Остлунда [58, 59], Ротера и др. [62–64], Руута и Остлунда [65] изучались такие процессы, как связь глубины проникновения трития с положением термоклина, связь концентрации трития с температурой и соленостью и системой океанических течений, скорость вертикальной диффузии трития, а следовательно и воды через термоклин и т.д.

Руут и Остлунд [65] представили данные по распределению трития в поверхностной воде Северной Атлантики за 1963–1968 гг. Было подтверждено увеличение концентрации трития по направлению к северу. Вариации уровней трития по долготе оказались очень малыми. В 1964–1966 гг. имел место слабый максимум, после чего последовал небольшой спад концентрации со скоростью несколько большей, чем период полураспада трития. Ими была предложена модель для расчета вертикального турбулентного переноса через океанскую термоклин с учетом адвекции. Полученные результаты хорошо согласуются с океанологическими характеристиками района. В 1972 г. по программе Геосекс выполнялась работа по измерению трития на глубоководных станциях в Западной Атлантике от 3° с.ш. до 74° с.ш. [59]. Полученные результаты в основном совпали с результатами работы Мюнниха [54], выполненной в 1965–1966 гг., и дополнили профиль в северном и южном направлении (рис. 16) [59]. Проникновение



Р и с. 16. Концентрация трития в поверхностной воде северной Атлантики в 1972 г. [59]

Р и с. 17. Концентрация трития (1), температура (2) и солёность (3) в поверхностной океанской воде Датского пролива

бомбового трития в северных широтах наблюдалось до глубин 3500 м, в то время как в экваториальных районах резкое уменьшение его концентрации имело место на глубине 200 м. Замечательной чертой во всех профилях явилось наличие максимума в придонных слоях воды. Авторы связывают его с проникновением опустившихся поверхностных вод полярных бассейнов. В 1971 г. во время рейса НИС "Академик Курчатов" в Северной Атлантике нами осуществлялся отбор поверхностных и глубинных океанских вод, атмосферной влаги и атмосферных осадков, а также поверхностных вод прилегающих районов суши. Были проведены измерения концентрации трития в Балтийском, Северном, Норвежском, Гренландском морях, Датском проливе и северной части Атлантического океана. Некоторые из полученных результатов представлены в табл. 8–10.

Первые два образца были отобраны в Кильской бухте Балтийского моря (табл. 9). Поверхностная вода имела высокую концентрацию трития (82 Т.Е.), которая близка к содержанию трития в поверхностных пресных водах Европы в этот период, что связано с большим стоком поверхностной воды в Балтийское море. На дне (17,5 м) концентрация трития существенно меньше — 36 Т.Е. Очевидно, это связано с подтоком океанской воды.

Концентрация трития в Северном море (около г. Абердина) (табл. 9) значительно ниже, чем в Балтийском море, хотя и выше, чем уровни трития в океане. Содержание трития на глубине от 10 до 50 м не меняется в пределах ошибки измерения и в среднем равно 20 Т.Е. Несколько повышенная концентрация трития по сравнению с океаном отражает влияние речного стока и стока из Балтийского моря на состав воды Северного моря.

Четыре глубоководные станции 785-3, 774-2, 778 и 781-2 расположены на выходе из Датского пролива южнее Исландии примерно на 62°30' с.ш. Результаты определения содержания трития, а также данные о температуре и солёности приведены в табл. 7.

Таблица 8

## Концентрация трития в поверхностной воде Атлантического океана

Широта (северная)	Долгота (западная)	Дата отбора	Концентрация трития, Т.Е.
67° 19,7	1° 33,3	15.VIII 71	7,0*
69° 22,8	15° 02,3	17.VIII 71	5,1
69° 09,8	17° 34,5	17.VIII 71	12,8*
68° 05,7	11° 59,0	18.VIII 71	7,6*
68° 05,7	11° 59,0	18.VIII 71	6,7
67° 51,3	19° 49	18.VIII 71	12,0**
67° 19,8	8° 31,3	18.VIII 71	2,3**
65° 37	10° 51,3	19.VIII 71	18,3**
64° 57	12° 58	19.VIII 71	12,4
63° 27,2	25° 09,6	26.VIII 71	4,4
62° 23	27° 08,3	27.VIII 71	12,7
62° 36,4	25° 03,8	27.VIII 71	8,6
68° 44,8	15° 08,0	27.VIII 71	18,4
66° 07,8	25° 12	3.IX 71	7,3
67° 05,7	11° 24,8	6.IX 71	8,1
66° 19;2	7° 14	5. IX 71	3,6
68° 38,5	23° 58,7	5. IX 71	25,9**
68° 38,5	23° 58,7	5. IX 71	23,8
68° 34	25° 16	27.VIII 71	12,9
61° 45	22° 40	28.VIII 71	4,5
62° 20	24° 30	28.VIII 71	18,9

\* Измерения выполнены В.А. Петрухиным пропорциональным методом.

\*\* Измерения выполнены на гейгеровском счетчике. Остальные измерения выполнены сцинтилляционным методом.

На рис. 17 приведены средние концентрации трития, солёности и температуры для верхнего стометрового слоя. Заметен высокий температурный градиент (около 2°С на 2° долготы), с более высокой температурой на восточной станции (781). Солёность лишь немного выше на этой станции. В то же время концентрация трития выше на западе (станция 785) — 25 Т.Е. На станции 781 концентрация трития равна 7,5 Т.Е. Распределение концентрации трития, температуры и солёности хорошо согласуется с гидрологической обстановкой в этом районе. К восточной части разреза подходит теплое течение Ирмингера со сравнительно высокой солёностью и температурой, которое затем огибает Исландию. Течение Ирмингера является ответвлением Северо-Атлантического течения, которое, в свою очередь, является ответвлением Гольфстрима. Таким образом, концентрация трития в верхнем слое на станции 781 примерно соответствует концентрации трития в поверхностной экваториальной воде. На западной части разреза ощущается влияние холодного Восточно-Гренландского течения, идущего из Северного Ледовитого океана. Температуры и солёности здесь ниже, чем на востоке разреза. Средние характеристики этого течения для августа следующие: скорость 6—12 миль/сутки, температура поверхности 0°С,

Таблица 9

## Вертикальное распределение трития в морских и океанских водах

Место отбора	Широта (северная)	Долгота	Дата	Глубина, м	+ °С	Соленость, ‰	pH	Концентрация трития, Т.Е.
Кильская бухта	54°83,5	10°29,8 в.д.	23.VII 71	0	16,92	15,7	—	82**
Балтийское море				17,5	13,7	—	—	36**
Северное море, станция 765, глубина 80 м	57°05,8	01°33 в.д.	25.VII 71	0	11,54	—	—	—
То же				10	—	34,728	—	18,8**
				50	—	34,886	—	21,9**
Станция 785-3, глубина 1400	62°50	25°55 з.д.	30. VIII 71	0	10,48	35,054	—	25,8
То же				25	10,40	35,062	—	13,2
Станция 774-2, глубина 1710	62°34	25°16 з.д.	7. VIII 71	0	—	—	—	12,9
То же				100	—	—	—	19
„				500	—	—	—	5,4
„				1000	—	—	—	9,1
Станция 778, глубина 1350	62°20	24°30 з.д.	4. VIII 71	0	—	—	—	18,6
То же				25	—	35,080	8,04	8,6
„				50	—	35,034	8,06	5,3**
„				75	—	35,074	8,03	6,3
„				100	—	35,074	7,98	—
„				600	—	35,028	7,94	5,1
Станция 781-2, глубина 1770 м	61°45	22°40 з.д.	28.VIII 71	0	11,51	34,945	8,04	4,5
То же				75	11,40	35,144	7,96	4,8
„				1000	6,57	35,161	7,33	4,3*
Гренландское море, станция 769-12, глубина 3650 м	70°58	06°29 з.д.	28. VIII 71	20–30				7,4
То же				30		34,241		8,6
„				40		34,426		8,7

Примечание. Обозначения \* и \*\* те же, что в табл. 6. Пробелы означают отсутствие данных.

Таблица 10

## Концентрации трития в поверхностных и подземных водах суши

Дата	Место	Краткое описание объекта	Концентрация трития, Т.Е.
12.VIII 71	О-в Ян-Майен	Северная лагуна	52**
То же	Там же	Снег около северной лагуны	45
"	"	Вода у пресного источника, в 800 м от берега	43
"	"	Дождевая вода	41*
"	"	Южная лагуна	63
"	"	Пресный источник на берегу	83
13.VIII 71	"	Нижний слой льда ледника	7,2
23.VIII 71	Исландия	оз. Тингвалатн	24,7
То же	"	р. Фосса	47
5.VIII 71	Судно	Атмосферная влага	72
То же	"	Дождь	60**
22.IX 71	"	Атмосферная влага 66°06,2 с.ш. – 65°35 с.ш. 10°30 з.д. – 8°59 в.д.	80*
	Фарерские острова	г. Торсхавн; ручей в городском парке	63

Примечание. Обозначения \* и \*\* те же, что в табл. 6.

соленость 31–32‰. Повышенное содержание трития связано с большим стоком рек в Полярный бассейн. Уровни трития в этих реках в 2–3 раза выше, чем в европейских, и равны примерно 200–400 Т.Е. Исследуемые характеристики на промежуточных станциях разреза имели промежуточное значение своих параметров.

На основании рассмотренных работ можно сделать вывод о некоторых закономерностях распределения трития в океанских водах. Концентрации трития в поверхностном слое имеют сезонные колебания. Однако они объясняются не только тем, что концентрация трития в атмосферной влаге

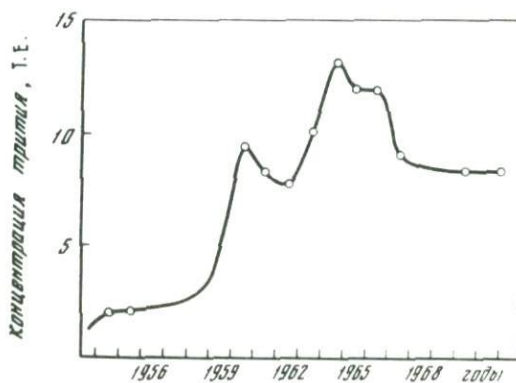


Рис. 18. Изменение концентрации трития со временем в поверхностной океанской воде

летом выше, но и тем, что в это время года обычно устанавливается термическая стратификация, которая препятствует диффузии трития в глубину. Кроме того, из-за более высокой температуры летом и, следовательно, большей абсолютной влажности атмосферы над океаном в поверхностный слой поступает больше водяных паров с относительно высоким содержанием трития.

Концентрации трития имеют максимум не в северных широтах, как в атмосферных осадках, а в средних (около 45–55°). Это объясняется более глубоким положением термоклина на севере и соответственно большим разбавлением метеорных вод. Многолетние изменения концентрации трития в поверхностной океанской воде показаны на рис. 18, построенном на основании работ [25, 44, 54, 58, 59, 65]. Из графика видно, что максимальные концентрации трития имели место в 1965 г., двумя годами позже максимума в атмосферных осадках.

#### 4. ТРИТИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ

Поверхностные воды суши представлены реками, озерами и водохранилищами. Общий объем их составляет около 50 000 км<sup>3</sup>, из которых 2000 км<sup>3</sup> приходится на русла рек, годовой расход которых составляет 87000 км<sup>3</sup>/год. Всего доля поверхностных вод составляет около 3% всех вод гидросферы Земли, но поскольку именно они используются для удовлетворения хозяйственных нужд человека — их изучение играет первостепенную роль.

Различный гидрологический режим питания поверхностных вод определяет и различие в формировании изотопного состава рек и озер. Так как и те и другие пополняются метеорными водами — распределение трития в них будет соответствовать концентрации трития в осадках над площадью водосбора водного объекта.

Рассмотрим в отдельности закономерности формирования концентрации трития в речных бассейнах и в озерах.

**Тритий в реках.** Вода руслового потока состоит из вод атмосферных осадков (поверхностный сток) и дренируемых почвенных и грунтовых вод. Поскольку концентрация трития в реках определяется концентрацией трития в атмосферных осадках и временем, которое прошло с момента выпадения этих осадков до их поступления в русло (время добегания), удобнее представить питание реки в виде спектра разновозрастных метеорных вод. Часто для оценки времени водообмена используется так называемая "ящичная модель". Основными предпосылками этой модели является то, что вода в речном бассейне (совместный сток поверхностной и грунтовой воды) хорошо перемешана. В таком случае спектральная возрастная функция речной воды представляется в виде

$$a(t) = \epsilon e^{-\epsilon t}, \quad (8)$$

где  $a(t)$  — относительная доля атмосферной воды с возрастом  $t$ ;  $\epsilon$  — скорость водообмена, т.е. отношение суммарного годового ( $1/\epsilon$  выражено в годах) питания к объему вод водосборного бассейна.

Очевидно, что

$$\int_0^{\infty} a(t) dt = 1. \quad (9)$$

Тогда концентрация трития в речной воде определяется уравнением

$$C_p = \int_0^{\infty} C_a(t) \epsilon e^{-\epsilon t} e^{-\lambda t} dt \quad (10)$$

или

$$C_p = \epsilon \int_0^{\infty} C_a(t) e^{-(\epsilon + \lambda)t} dt,$$

где  $\lambda$  – константа радиоактивного распада трития ( $\text{год}^{-1}$ );  $C_a(t)$  – зависимость концентрации трития в атмосферных осадках от времени;  $C_p$  – концентрация трития в речной воде.

При  $C_a(t) = \text{const} = C_a$ , например, в дотермоядерную эпоху,

$$C_p = \frac{C_a \epsilon}{\epsilon + \lambda}. \quad (11)$$

Если же  $C_a(t) \neq \text{const}$ , что имеет место после 1954 г., т.е. начала термоядерных испытаний, то для получения решения нужно представить  $C_a(t)$  в виде гистограммы и заменить интегрирование суммированием. Тогда получим

$$C_p = \frac{\epsilon}{\epsilon + \lambda} \left\{ \sum_{i=1}^n [C_{a_{i-1}} - C_{a_i}] e^{-(\epsilon + \lambda)(t_i - t_{i-1})} \right\} + \frac{\epsilon}{\epsilon + \lambda} C_{a_n}, \quad (12)$$

где  $C_{a_i}$  – концентрация трития в атмосферных осадках для интервала времени  $(t_i - t_{i-1})$ ;  $n$  – число интервалов времени, укладываемое за время  $t$ . Такая модель довольно часто использовалась различными исследователями для расчета времени водообмена речных бассейнов [5, 7, 12, 17] и озер [43]. Эрикссон [32] предложил другую модель для интерпретации тритиевых данных. Суть ее заключалась в том, что попадающая на поверхность Земли вода движется параллельно водоупору грунтовых вод. Причем воды, выпавшие на разных расстояниях от водораздела, не перемещиваются друг с другом. По этой модели  $a(t) = \epsilon$ , для  $t$  от 0 до  $1/\epsilon$  – времени добегаания инфильтрационной воды от водораздела до русла реки. Тогда концентрация трития в реке составит

$$C_p = \epsilon \int_0^{\frac{1}{\epsilon}} C_a(t) e^{-\lambda t} dt, \quad (13)$$

где обозначения те же, что и ранее.

Если  $C_a(t) = \text{const} = C_a$ , то

$$C_p = \frac{C_a \epsilon}{\lambda} (1 - e^{-\frac{\lambda}{\epsilon}}). \quad (14)$$

Интересно заметить, что для  $C_a(t) = \text{const}$  максимальное расхождение значений  $C_p$ , полученных по уравнениям (11) и (14), составляет 1,3. Представляя  $C_a(t)$  в виде гистограммы, получим

$$C_p = \frac{\epsilon}{\lambda} \left\{ C_{a_0} \left( e^{-\lambda t} - e^{-\frac{\lambda}{\epsilon} t} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} C_{a_i} e^{-\lambda(t-t_i)} \times \right. \\ \left. \times [1 - e^{-\lambda(t_i-t_{i-1})}] + C_{a_n} (1 - e^{-\lambda t}) \right\}. \quad (15)$$

Здесь  $t$  не может быть больше  $\frac{1}{\epsilon}$  — максимального времени добегания. После того, как  $t$  достигнет значения  $\frac{1}{\epsilon}$ , член, соответствующий воде такого возраста, обратится в 0. По этой методике Эрикссон получил для запаса грунтовых вод в р. Миссисипи цифру, втрое меньшую, чем Бегеманн и Либби с помощью "ящичной модели" [31]. Более трудоемким, но и более правильным подходом является балансовый метод, предложенный Эрикссоном [33]. В несколько модифицированном виде он приводился в нашей работе [7]. Представим спектральную возрастную функцию в виде дискретных фиксированных значений  $a_0, a_1, a_2, a_3, \dots, a_i, \dots, a_n$ , где индекс  $i$  относится к части инфильтрационной воды (возрастом  $i$ ). Так, например, доля осадков, выпавших в год наблюдения и попавших в сток реки —  $a_0$ ;  $a_1$  — доля осадков предыдущего года и т.д. Тогда уравнение баланса для воды будет

$$\sum_{i=0}^{\infty} a_i = 1. \quad (16)$$

Концентрация трития в речном стоке описывается уравнением

$$C_p = \sum_{i=0}^{\infty} a_i C_{a_i} e^{-\lambda t_i}. \quad (17)$$

Поскольку  $l$  лет назад до начала термоядерных испытаний  $C_{a_i} = \text{const} = C$ ,

$$C_p = \sum_{i=0}^l a_i C_{a_i} e^{-\lambda t} + C \sum_{i=e}^{\infty} a_i e^{-\lambda t_i} \quad (18)$$

При изучении речных бассейнов второй частью уравнения (18) можно пренебречь:

$$C_p = \sum_{i=0}^e a_i C_{a_i} e^{-\lambda t_i}. \quad (19)$$

Даже если все значения  $C_{a_i}$  известны, уравнение содержит  $l = 20$  неизвестных. Значит для решения его необходимо составить  $l$  уравнений,

аналогичных уравнению (19), т.е. за 20 лет. Более разумной представляется методика, в которой ограничивается верхний предел суммирования. Например, в нашей работе [7]  $l = \frac{1}{\epsilon}$ , где  $\epsilon$  находилось предварительно по ящичной модели, выделялось всего первых 3 коэффициента  $a_0, a_1, a_2$ . Остальные получались равными друг другу. Тогда

$$\begin{aligned}
 C_p &= a_0 C_{a_0} + a_1 C_{a_1} e^{-\lambda} + a_2 C_{a_2} e^{-2\lambda} + \\
 &+ [1 - (a_1 + a_2 + a_3)] \exp\left\{\frac{1}{2\epsilon} + 1,5\right\} \frac{1}{\frac{1}{\epsilon} - 2} \frac{1}{\epsilon \sum_3} C_{a_i} e^{-i\lambda}; \\
 C_{p_1} &= a_0 C_{a_1} + a_1 C_{a_2} e^{-\lambda} + a_2 C_{a_3} e^{-2\lambda} + \\
 &+ [1 - (a_1 + a_2 + a_3)] \exp\left\{-\frac{1}{2\epsilon} + 1,5\right\} \frac{1}{\frac{1}{\epsilon} - 2} \frac{1}{\epsilon \sum_3} C_{a_{i+1}} e^{i\lambda}; \\
 C_{p_2} &= a_0 C_{a_2} + a_1 C_{a_3} e^{-\lambda} + a_2 C_{a_4} e^{-2\lambda} + \\
 &+ [1 - (a_1 + a_2 + a_3)] \exp\left\{-\frac{1}{2\epsilon} + 1,5\right\} \frac{1}{\frac{1}{\epsilon} - 2} \frac{1}{\epsilon \sum_3} C_{a_{i+2}} e^{i\lambda}. \quad (20)
 \end{aligned}$$

Здесь индекс 0 — год наблюдений, 1 — предыдущий год и т.д. Решая систему уравнений (20), можно найти  $a_0, a_1, a_2$ . На подобной основе можно составить самое различное число уравнений.

Нами измерялась концентрация трития в воде р. Москвы, начиная с 1959 г. [5] параллельно с измерением концентрации трития в атмосферных осадках.

Используя эти результаты и применяя ящичную модель, получаем  $\epsilon = 0,195$ . Модель ламинарного потока (15) дает эту же величину. Балансовым методом (20) для 1964 и 1965 гг. были получены следующие значения коэффициентов:  $a_0 = 0,25$ ;  $a_1 = 0,18$ ;  $a_2 = 0,14$ ;  $a_3 = 0,07$  от 3 до 8.

**Формирование изотопного состава вод озер и водохранилищ.** Формирование изотопного состава вод открытых водоемов суши носит иной характер, чем формирование изотопного состава речных вод. Существует большое разнообразие озер, которые отличаются друг от друга соленостью, режимом питания, соотношением площади зеркала и площади водосбора, глубиной, наличием или отсутствием поверхностного стока, температурным режимом. Все перечисленные факторы оказывают большое влияние на формирование и распределение по глубине концентрации трития. По этому признаку озера можно разделить на два типа: 1) озера с устойчивой многолетней термоклиной и 2) озера с сезонной термоклиной, в которых

в холодный период года происходит полное перемешивание. К первому типу относятся соленые озера, вода на поверхности которых никогда не охлаждается ниже температуры максимальной плотности, а также и некоторые пресные тропические озера. При рассмотрении изотопного баланса таких озер необходимо учитывать вихревой диффузионный перенос через термоклину. Ко второму типу относятся все озера, воды которых один или два раза в год (весной и осенью) имеют температуру максимальной плотности и полностью перемешиваются в течение года. Это большинство озер умеренной зоны.

Мы ограничимся здесь рассмотрением второго типа озер. Запишем уравнение водного баланса озера:

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{i=1}^n R_i + P - E \pm U - A. \quad (21)$$

Здесь  $dV$  — изменение объема озера;  $R_i$  — сток реки;  $P$  — осадки;  $E$  — испарение;  $U$  — подземный сток или отток;  $A$  — поверхностный сток из озера.

При стационарном режиме  $(dV)/(dt) = 0$  Уравнение баланса по тритию запишется в виде

$$\frac{d(CV)}{dt} = \sum_{i=1}^n C_i R_i + PC_a - EC - M(C_a - C) - \lambda CV - AC \pm UC_u. \quad (22)$$

Здесь  $C$  — концентрация трития в озере;  $C_i$  — концентрация трития в стоке реки  $i$ ;  $C_a$  — концентрация трития в атмосферных осадках;  $M$  — скорость турбулентного обмена атмосферной влаги с поверхностью озера [56];  $C_u$  — концентрация трития в подземной составляющей баланса;  $\lambda$  — константа распада трития.

Если режим озера стационарный, то  $(dV)/(dt) = 0$ , и если пренебречь подземной составляющей  $\pm UC$  малой концентрацией трития, то из (21) и (22) получим

$$V \frac{dc}{dt} = \bar{C}_i \bar{R} + PC_a - \bar{R}C + PC - M(C_a - C) - \lambda CV, \quad (23)$$

$$\text{где } \bar{R} = \sum_{i=1}^n R_i, \quad \bar{C}_i = \sum_{i=1}^n C_i a_i.$$

Введя относительные составляющие баланса  $\bar{r} = \frac{\bar{R}}{V}$ ;  $p = \frac{P}{V}$ ;  $m = \frac{M}{V}$ , получим дифференциальное уравнение первого порядка:

$$\frac{dC}{dt} + C(\bar{r} - p - m - \lambda) = \bar{C}_i \bar{r} + C_a P. \quad (24)$$

Решение уравнения запишется в виде

$$C = e^{-(\bar{r} - p - m - \lambda)t} \int_0^t (\bar{C}_i \bar{r} + C_a P) e^{-(\bar{r} - p - m - \lambda)t} dt + \text{const.} \quad (25)$$

На практике уравнение можно решить так же, как и для речных бассейнов, если представить  $\bar{C}_i$ ,  $\bar{r}$  и  $C_a P$  в виде гистограммы.

Время водообмена озера, т.е.  $\frac{P + \sum R_i}{V}$ , определялось неоднократно.

В качестве примера можно привести определение времени оборота воды в небольших озерах Турции — Бейшехир и Этридил, которое составило 3,5 и 5,6 года соответственно [70].

Нами изучались динамические характеристики циркуляции вод оз. Байкал и Можайского водохранилища. Было определено, что время водообмена в оз. Байкал равно 350 годам, что близко к величине, полученной методом гидрологического баланса [1, 7].

Резюмируя, можно сделать вывод, что концентрация этого изотопа в реках определяется географическим положением речного бассейна и временем водообмена в нем. Максимальные концентрации в речных водах в основном наблюдались в 1963 г., и уровни их были тем выше, чем меньше время водообмена. Весной, во время паводка, концентрации трития оказываются выше за счет растаявшего зимнего снега.

Концентрации трития в озерных водах определяются теми же факторами, а также размерами самого озера. Чем глубже озеро, тем позже достигается положение многолетнего максимума (не в 1963, а в 1964 и даже в 1965 гг.) и тем меньше средние концентрации трития в водоеме.

Рассмотренные закономерности временного распределения трития в атмосферных осадках и атмосферной влаге позволяют выделить три основных механизма его распределения: многолетний, характеризующийся экспоненциальным вымыванием трития из стратосферы; сезонный, объясняющийся периодичностью стратосферно-тропосферного обмена; статистически случайный — от дождя, связанный с флуктуацией синоптической обстановки. Обобщение многочисленных материалов, связанных с вопросами образования естественного, термоядерного и техногенного трития на Земле, дало возможность оценить роль каждого из этих механизмов.

Накопленные фактические данные, полученные автором и другими исследователями, позволили построить карты глобального распределения среднегодовой концентрации трития в атмосферных осадках за 1964, 1965, 1967, 1968, 1969 гг. При этом было рассмотрено региональное распределение концентрации трития в атмосферных осадках для девяти зон земного шара (Северной Америки, Западной и Центральной Европы, СССР, Южной Азии, Дальнего Востока, Африки, Южной Америки, Австралии и Новой Зеландии и Мирового океана). Для СССР построена обобщенная карта распределения трития. Получена математическая взаимосвязь между концентрацией трития в атмосферных осадках и параметрами влагопереноса в атмосфере.

Обобщения экспериментальных данных автора и других исследований позволили выявить закономерную картину распределения трития в поверхностной океанской воде.

Рассмотрены факторы, обуславливающие концентрации трития в речных и озерных водах. Приведены соотношения, связывающие концентрации трития в атмосферных осадках и поверхностных водах суши с гидрологическими характеристиками исследуемых объектов. Вычислено время водообмена бассейна р. Москвы (около 5 лет), оз. Байкал (350 лет).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Афанасьев А.П.* Водный баланс озера Байкал. — Труды Байкальской лимнологической станции, 1960, т. XVIII.
2. *Лейпунский О.И.* Радиационная опасность от взрывов водородных и атомных бомб. — Атомная энергия, 1957, № 3.
3. *Луянас В.Ю.* К вопросу о возникновении трития в атмосфере. — Труды АН ЛитССР, 1963. Сер. Б 1 (32).
4. *Романов В.В., Сойфер В.Н.* Аппаратура и методика измерения природного трития. — В кн.: Ядерная геофизика. М., Гостоптехиздат, 1962.
5. *Романов В.В., Сойфер В.Н.* Применение природного трития в гидрогеологических исследованиях. — В кн.: Проблемы геохимических поисков нефтяных и газовых месторождений и вопросы ядерной геологии. М., "Недра", 1968.
6. *Сойфер В.Н., Давыдов Е.Н., Петрухин В.А., Романов В.В.* Методологические основы использования естественных изотопных водных индикаторов. — В кн.: Проблемы изучения и использования водных ресурсов. М., "Наука", 1972.
7. *Сойфер В.Н., Брезгунов В.С., Верболов В.И.* и др. Применение изотопного метода для изучения процессов водообмена озера Байкал. — Труды Лимнологического ин-та СО АН СССР, 1970, т. 14 (34).
8. Справочное руководство по применению ядерных методов в гидрологии и гидрогеологии. М., "Недра", 1971.
9. *Черкасов А.Е.* Водные ресурсы рек бассейна Байкала, их использование и охрана. Иркутск, изд. Иркутского гос. ун-та, 1973.
10. *Aegerter S.E., Loosli H.H., Oeschger H.* Variation in the production of cosmogenic radionuclides. Radioactive dating and methods of low-level counting. IAEA-INIS, Vienna, 1967.
11. *Begemann F.* Neubestimmung der natürlichen irdischen Tritiumzerfallstrate und die Frage der Herkunft des "natürlichen" Tritium. — Z. Naturforsch. B, 1959, Bd 14a, N 4.
12. *Begemann F., Libby W.F.* Continental water balance, ground-water inventory and storage time, surface ocean, mixing rates and world-wide water circulation patterns from cosmic-ray and bomb tritium. — Geochim. et cosmochim. acta, 1957, v. 12, N 14.
13. *Belter W.C.* Peaceful uses of atomic energy. — Proc. 3rd Int. Conf., v. 14. Geneva, 1965.
14. *Bochaler P., Eberhardt P., Geiss I., Loosli H., Oeschger H., Wahlen W.* Tritium in lunar materials. — In: Paper Pres. 2nd Annu. Lunar Sci. Conf. Houston, Jan. 1971.
15. *Brown R.M.* Hydrology of tritium in the Ottawa Valley. — Geochim. et cosmochim. acta, 1961, v. 21, N 3/4.
16. *Brown R.M.* Distribution of hydrogen isotopes in Canadian waters. — In: Isotopes in hydrology. IAEA-INIS, Vienna, 1970.
17. *Brown R.M., Grummit W.E.* The determination of tritium in natural waters. — Can. J. Chem., 1956, v. 34, N 3.

18. *Buttlar H., Libby W.F.* Natural distribution of cosmic ray produced tritium. I. – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1955, v. 1, N 1–2.
19. *Craig H.* Distribution, production rate and possible solar origin of natural tritium. – *Phys. Rev.*, 1957, v. 105, N 3.
20. *Craig H., Lal D.* The production rate of natural tritium. – *Tellus*, 1951, v. 13.
21. *Currie L.A.* Tritium production by 6-Bev protons. – *Phys. Rev.*, 1959, v. 114, N 3.
22. *Currie L.A., Libby W.F., Wolfgang R.L.* Tritium production by high energy protons. – *Phys. Rev.*, 1956, v. 101, N 5.
23. *Daly J.C., Manchester A.V., Gabay I.F., Sax N.J.* Tritiated moisture in the atmosphere, surrounding a nuclear fuel reprocessing plant. – *Radiol. Health Data and Repts*, 1968, v. 9, N 8.
24. *Davis G.H., Payne B.R., Dincer T., Florkowski T., Gattinger T.* Seasonal variation in the tritium content of ground-waters of the Vienna Basin, Austria. – In: *Isotopes in hydrology*. IAEA-INIS, Vienna, 1967.
25. *Dockins K.O., Bainbridge A.E., Houtermans J.C., Suess H.E.* Tritium in the mixed layer of the north Pacific ocean. – In: *Radioactive dating and methods of low-level counting*. IAEA-INIS, Vienna, 1967.
26. *Ehhalt D.H.* Vertical profiles and transport HTO in the troposphere. – *J. Geophys. Res.*, 1971, v. 76, N 30.
27. *Environmental Isotope Data N 1: World Survey of Isotope Concentration in Precipitation (1953–1963)*. IAEA-INIS, Vienna, 1969.
28. *Environmental Isotope Data N 2: World Survey of Isotope Concentration in Precipitation (1964–1965)*. IAEA-INIS, Vienna, 1970.
29. *Environmental Isotope Data N 3: World Survey of Isotope Concentration in Precipitation (1966–1967)*. IAEA-INIS, Vienna, 1971.
30. *Environmental Isotope Data N 4: 5 World Survey of Isotope Concentration in Precipitation (1968–1969), (1970–1971)*. IAEA-INIS, Vienna, 1973.
31. *Eriksson E.* The possible use of tritium for estimating groundwater storage. – *Tellus*, 1958, v. 10.
32. *Eriksson E.* Atmospheric tritium as a tool for the study of certain hydrologic aspects of river basins. – *Tellus*, 1963, v. 15, N 3.
33. *Eriksson E.* An account the major pulses of tritium and their effects in the atmosphere. – *Tellus*, 1965, v. 17, N 1.
34. *Fireman E.L.* Measurement of the ( $n, H^3$ ) cross-section in nitrogen and its relationship to the tritium production in the atmosphere. – *Phys. Rev.*, 1953, v. 91, N 4.
35. *Fireman E.L.* Tritium production by 2.2 – Bev protons on Fe and relation to cosmic radiation. – *Phys. Rev.*, 1955, v. 97, N 2.
36. *Fireman E.L.* Tritium in meteorites and in recovered satellite material. – In: *Tritium in phys. and biol. sciences*, v. 1. Vienna, 1962.
37. *Fireman E.L.* Radioactivities in meteorites and cosmic-ray variations. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, v. 31, N 10.
38. *Fireman E.L., Rowland F.S.* Tritium and neutron production by 2,2 Bev protons on nitrogen and oxygen. – *Phys. Rev.* 1955, v. 97, N 3.
39. *Fireman E.L., Zähringer J.* Depth variation of tritium and argon-37 produced by high-energy protons in iron. – *Phys. Rev.*, 1957, v. 107, N 6.
40. *Fireman E.L., A. de Felice, Tilles D.* Solar flare tritium in a recovered satellite. – *Phys. Rev.*, 1961, v. 123, N 6.
41. *Flamm E., Lingefelter N.E., McDonald G.J.F., Libby W.F.* Tritium and Helium 3 in solar flares and loss of Helium from the earth's atmosphere. – *Science*, 1962, v. 138.

42. *Fluss E.J., Dudgey N.D.* Tritium and Helium yields in fast fission  $^{235}\text{U}$ . – Trans. Amer. Nucl. Soc., 1971, v. 14, N 2.
43. *Gat J.M.* The determination of characteristics of water bodies with the aid of bomb produced tritium pulses. – Proc. 6th Int. Conf. "Radiocarbon and Tritium Dating". Pullman, Washington, 1965.
44. *Gilleti D.J., Bazan F., Kulp J.L.* The geochemistry of tritium. – Trans. Amer. Geophys. Union, 1958, v. 39, N 5.
45. *Goebel K.* Tritium production in iron by protons at energies between 50 and 177 mev. – Nucl. Sci. Abstrs, 1958, v. 12, N 6961.
46. *Hagemann F., Gray J., Machta L., Turkevitch A.* Stratospheric carbon 14, carbon dioxide, tritium. – Science, 1959, v. 130.
47. *Kaufman S., Libby W.F.* The natural distribution of tritium. – Phys. Rev., 1954, v. 93, N 6.
48. *Lal D., Peters B.* Cosmic ray produced radioactivity on the earth. – Handb. Phys., 1967, v. 10, N 2.
49. *Lal D., Venkatavaradan V.S.* Activation of cosmic dust by cosmic-ray particles. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1967, v. 3.
50. *Libby W.F.* Moratorium tritium geophysics. – J. Geophys. Res., 1963, v. 68, N 15.
51. *Locante J.* Tritium in pressurized water reactor. – Trans. Amer. Nucl. Soc., 1971, v. 14, N 2.
52. *Lupton J.E.* Direct Accretion of  $^3\text{He}$  and  $^3\text{H}$  from Cosmic Rays. – J. Geophys. Res., 1973, v. 78, N 34.
53. *Martell E.A.* On the inventory of artificial tritium and its occurrence in atmospheric methane. – J. Geophys. Res., 1963, v. 68, N 13.
54. *Münnich K.O., Roether W.* Transfer of bomb  $\text{C}^{14}$  and tritium from atmosphere to the ocean on the basis of tritium and  $\text{C}^{14}$  profiles. – In: Radioactive dating and methods of low-level counting. IAEA-INIS, Vienna, 1967.
55. *Nir A., Kruger S.T., Lingenfelter R.W., Flamm E.I.* Natural tritium. – Rev. Geophys., 1966, v. 4, N 4.
56. *Östlund H.G., Berry E.X.* Modification of atmospheric tritium and water vapor by lake Tahoe. – Tellus, 1970, v. 22, N 4.
57. *Östlund H.G., Mason A.S.* Atmospheric HT and HTO: I/ Experimental procedures and tropospheric data. 1968–1972. – Tellus, 1974, v. 26, N 1–2.
58. *Östlund H.G., Rinkel M.O., Rooth C.* Tritium in the equatorial Atlantic current system. – J. Geophys. Res., 1969, v. 74, N 18.
59. *Östlund H.G., Dorsey H.G., Rooth C.* Geosecs North Atlantic radiocarbon and tritium results. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1974, v. 23.
60. *Pine J., Morrison P.* The neutron-source strength of granitic rock. – Phys. Rev., 1952, v. 86.
61. *Ravoire I., Loriau C., Robert J., Roth E.* Tritium content in a firm core from Antarctica. – J. Geophys. Res., 1970, v. 75, N 12.
62. *Roether W.* The tritium and carbon 14 profiles at the Geosecs (1969) and GOGO (1971) North Pacific Stations. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1974, v. 23.
63. *Roether W., Münnich K.O.* Tritium profile at the Atlantic 1970 Geosecs test cruise station. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1972, v. 16, N 1.
64. *Roether W., Münnich K.O., Östlund H.G.* Tritium profile at the North Pacific (1969). Geosecs Intercalibration Station. – J. Geophys. Res., 1970, v. 75, N 36.
65. *Rooth C.G., Östlund H.G.* Penetration of tritium into the Atlantic thermocline. Deep-Sea Res., 1972, v. 19.
66. *Salgo R.C., Staub H.H.* Re-determination of the  $\beta$ -energy of tritium and its relation to the neutrino rest mass and the Gamow – Teller matrix element. – Nucl. Phys., 1969, v. A 138.

67. *Schell W.E., Sauzay G., Pavne E.R.* Tritium injection and concentration distribution in the atmosphere. – J. Geophys. Res., 1970, v. 75, N 12.
68. *Scholz T.G., Ehhalt D.H., Heidt L.E., Martell E.A.* Water vapor, molecular hydrogen, methane and tritium concentrations near the stratopause. – J. Geophys. Res., 1970, v. 75, N 15.
69. *Sehgal B.R., Remport H.H.* Tritium production in fast reactors. containing  $B_4C$ . – Trans. Amer. Nucl. Soc., 1971, v 14, N 2.
70. *Simpson J.A.* The production of tritons and  $C^{14}$  in the terrestrial atmosphere by solar protons. – J. Geophys. Res., 1960, v. 65, N 5.
71. Tritium and other environmental isotopes in the hydrologic cycle. IAEA-INIS, Vienna, 1967.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЕРХНЕЙ ОБОЛОЧКЕ ЗЕМЛИ И ФОРМИРОВАНИЕ ИХ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА

Образование и эволюция гидросферы Земли протекали в неразрывной связи с образованием и эволюцией других летучих компонентов в верхней оболочке планеты. Обычно проблема генезиса летучих компонентов Земли рассматривается с позиций той или иной гипотезы образования Земли и других планет солнечной системы, причем удовлетворительное объяснение наблюдаемых закономерностей распределения этих компонентов является одним из решающих аргументов правомерности гипотезы.

Популярные в начале XX в. представления В.М. Гольдшмидта [24] о том, что на ранней стадии Земля представляла высокотемпературное тело, состоящее из жидкой и газовой фаз, были уязвимы с точки зрения происхождения на поверхности Земли огромных масс воды и атмосферы. Полагают, что они должны были бы улетучиться в случае огненно-жидкого состояния планеты. В рамках этой гипотезы, таким образом, остается необъяснимым наблюдаемый дефицит инертных газов, довольно распространенных в космосе, по сравнению с огромной массой воды на планете. Особенно показательно и необъяснимо то, что легкий инертный газ неон, имеющий примерно одинаковый молекулярный вес с водяными парами, почти совершенно отсутствует на Земле. Существуют и другие возражения против гипотезы Гольдшмидта, связанные с идеей образования оболочек Земли, например, вязкость силикатов при больших давлениях делает невозможным расслоение вещества и выделение железо-никелевого ядра планеты. Чтобы избежать упомянутых противоречий, были выдвинуты альтернативные гипотезы "холодного" начала Земли, основанные на аккреционной теории образования планет солнечной системы. В соответствии с ними обычно предполагается, что инертные газы Земли были потеряны преимущественно в допланетной стадии, но вода удержалась в гидратированном состоянии. В дальнейшем за счет тепла, выделявшегося при аккреции, а также тепла энергии распада радиоактивных элементов, вещество Земли прошло стадию полного или частичного расплавления, в процессе которого за геологическое время летучие компоненты дегазировали к поверхности Земли, образовав гидросферу и атмосферу. К дегазационной идее происхождения гидросферы и атмосферы на основе исследования геохимического баланса летучих составляющих верхней оболочки Земли пришел, как известно, У. Руби [32]. Он показал, что между содержанием основных породообразующих элементов (Si, Al, Ca, Mg и т.д.) в осадочных породах и гидросфере, с одной стороны, и в разрушенных изверженных породах — с другой, имеет место материальный баланс, который, однако, не наблюдается для летучих компонентов ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , Cl, S, N и

т.п.). Для верхней оболочки Земли существует определенный "избыток" летучих компонентов, которые не могли быть выделены в результате разрушения изверженных пород. Ниже приводятся эти величины избытка летучих (масса,  $10^{20}$  г), по оценке Руби [32], в атмосфере, гидросфере и осадочных породах:

H <sub>2</sub> O	16000	S	22
С в форме CO <sub>2</sub>	910	H	10
Cl	300	B, Вг, Аг, Фи т.д.	4
N	42		

Руби пришел к заключению, что источниками поступления в верхнюю оболочку планеты летучих составляющих являлись глубокие зоны Земли и современные процессы дегазации (например, образование воды он приписывал гидротермальной деятельности).

Однако наряду с удовлетворительным объяснением некоторых наблюдаемых явлений аккреционные гипотезы происхождения Земли и вытекающие из них представления о генезисе летучих составляющих содержат ряд противоречий. Например, исследования Г. Крейга [19] изотопного состава воды во многих термальных источниках Земли выявили, что он идентичен изотопному составу местных атмосферных осадков. Проведенное В.И. Ферронским [9, 10] рассмотрение изотопных соотношений водорода и кислорода в природных водах, породах и океане показало, что наблюдаемый изотопный состав гидросферы не соответствует тому, который мог быть образован в процессе дегазации и выхода на поверхность Земли ее легких компонентов при глобальном или частичном расплавлении первичного гомогенного холодного тела. Существуют и другие геохимические противоречия, вытекающие из гипотезы "холодного" начала Земли [9].

Следует подчеркнуть, что у летучих компонентов верхней оболочки Земли, как правило, наблюдается изотопный состав с наибольшей распространенностью тяжелого изотопа, если судить по изверженным породам Земли или распространенности в веществе солнечной системы. В дальнейшем это будет обосновано при рассмотрении изотопного состава ряда летучих компонентов в природе. Однако наблюдаемую обогащенность летучих элементов тяжелыми изотопами объясняют по-разному. Например, обогащение Мирового океана дейтерием обычно связывают с механизмом диссипации против в космическое пространство. Тяжелый изотопный состав углерода верхней оболочки Земли и его сходство с изотопным составом вещества углистых хондритов рассматриваются как свидетельство значительного участия подобного типа вещества в формировании изотопного состава углерода Земли [2,3]. Наконец, фракционирование при высокотемпературных процессах принимают за основу при объяснении тяжелого изотопного состава серы в верхней оболочке Земли [4, 5].

Для объяснения наблюдаемой закономерности распределения летучих элементов и соединений верхней оболочки Земли и их изотопного состава обнадеживающую основу создает гипотеза конденсационного образования Земли и ее гидросферы [9, 10, 31]. По этой гипотезе предполагается,

что Земля сформировалась из протоземного газового облака, выделившегося из единого солнечного облака газа в результате его гравитационного сжатия. Процесс сжатия сопровождался его разложением и химической дифференциацией вещества.

В настоящей работе рассматриваются основные особенности изотопного состава летучих элементов верхней оболочки Земли на примере изотопных данных по водороду, углероду, сере. В свете указанной выше конденсационной гипотезы о происхождении тел солнечной системы и образовании Земли делается попытка объяснить наблюдаемую картину распространенности как самих летучих элементов на Земле по сравнению с космической распространенностью, так и их среднего изотопного состава. Причем эта попытка основана на принципах термодинамики и законах идеальных газов.

## ОСОБЕННОСТИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ ВЕРХНЕЙ ОБОЛОЧКИ ЗЕМЛИ

### Изотопы водорода

В настоящее время опубликовано значительное количество исследований по изотопному составу этого элемента в земных и космических объектах. Многие из этих данных обобщены и проанализированы в работе [10].

Согласно существующим представлениям, в солнечной атмосфере содержится незначительное количество тяжелого изотопа водорода ( $\delta D = -800^0/_{00}$ ) относительно стандарта океанической воды. Сравнительно легкий изотопный состав водорода с небольшим отклонением от средней величины наблюдается также в железных метеоритах, где пределы содержания дейтерия составляют  $-69^0/_{00}$  (метеорит Карбо) и  $-134^0/_{00}$  (метеорит Кейп Йорк). С другой стороны, вариации изотопного состава водорода в углистых хондритах более значительны и пределы содержания дейтерия в них лежат от  $-350^0/_{00}$  (хондрит Ивуна) до  $+290^0/_{00}$  (хондрит Оргей).

Изучение изотопного состава лунных пород, доставленных космическими аппаратами, показало, что содержание дейтерия в них также крайне низкое: от  $-158$  до  $-870^0/_{00}$  для воды и  $-830$  до  $-970^0/_{00}$  для водорода по данным Фридмана [23], и от  $-227$  до  $-902^0/_{00}$  для водорода по данным Эпштейна [22].

Для изотопного состава водорода земных объектов, следуя работе [9], отметим следующие особенности. Поскольку изотопный состав поверхностных вод континентов и атмосферы Земли определяется исключительно современным температурным режимом, следует ожидать его изменения в широких пределах. В соответствии с этим наиболее обедненная тяжелым изотопом вода зафиксирована в осадках полярных регионов ( $\delta D = -410^0/_{00}$ ), а наиболее обогащенная — в арктической зоне ( $\delta D = +129^0/_{00}$ ). Анализ многих типов минерализованных подземных вод и рассолов показал, что относительное содержание дейтерия в этих водах ле-

жит в пределах от + 29 до  $-109^0/_{00}$  с явной тенденцией к обеднению их тяжелым изотопом водорода по сравнению с океанической водой. Изотопный состав как термальных вод Земли, так и газа и пара термальных источников и вулканов имеет такую же тенденцию обеднения тяжелым изотопом. При этом изменение изотопного состава для термальных вод лежит в пределах от  $-18$  до  $-207^0/_{00}$ , а для газа и пара термальных источников и вулканов — от  $-40$  до  $-520^0/_{00}$ . В связи с этим отметим еще раз исследования Крейга, которыми показано, что все термальные источники по изотопному составу идентичны местным атмосферным осадкам.

Полагают, что уровень содержания дейтерия в изверженных породах составляет  $-80^0/_{00}$ , а в изливающихся вулканических лавах и газе  $-60^0/_{00}$  [10].

Исследуя древние (до 1 млрд. лет) образцы пород и минералов верхней мантии и нижней части земной коры, Шепард и Эпштейн нашли, что содержание дейтерия в них составляет  $-40 \pm 20^0/_{00}$  [34].

Следует подчеркнуть, что океаническая вода, как показали многочисленные исследования, весьма однородна по своему изотопному составу, и, как известно, представляет собой основной резервуар водорода на Земле.

Таким образом, рассмотрение изотопных данных приводит к выводу о том, что содержание дейтерия в земных и космических объектах имеет тенденцию к обеднению по сравнению с его содержанием в океанической воде. Объяснение обогащенности дейтерием современного океана обычно связывают с процессом диссипации водорода из гравитационного поля Земли, при котором прежде всего улетучивается легкий изотоп водорода — протий. Однако существуют определенные геохимические трудности, вытекающие из такого предположения, которые подробно рассмотрены в работе В.И. Ферронского [9].

### Изотопы углерода

Имеются данные, свидетельствующие об исключительно легком изотопном составе углерода Солнца ( $10^{-5}$ ) по сравнению с земным [30]. Другие, в том числе и спектроскопические данные, показывают, что изотопное отношение близко к земному в пределах ошибок наблюдений и составляет  $\sim 1/100$  [16]. Поэтому большинство исследователей полагают, что изотопный состав углерода Солнца близок к земному, но отличается несколько большим содержанием легкого изотопа [2].

Наиболее доступным для изучения веществом солнечной системы до недавнего времени оставались метеориты.

Сопоставление относительного содержания изотопов углерода в железных, железо-каменных и каменных метеоритах позволило заключить, что вариации изотопного состава углерода в этих метеоритах имеют примерно одинаковый диапазон: от  $-5$  до  $-30^0/_{00}$  (среднее значение  $\delta^{13}\text{C} \approx -22^0/_{00}$  относительно международного стандарта). Содержание углерода, находящегося в дисперсном состоянии, в таких метеоритах обычно незначительно (сотые доли процента) [2]. В железном метеорите Каньон Дьябло найден углерод в виде графитового включения в триолите с  $\delta^{13}\text{C} = -6,5^0/_{00}$ , а углерод карбида железа с  $\delta^{13}\text{C} = -17,9^0/_{00}$  [18].

Таблица 1

## Формы углерода в различных типах хондритов

Форма углерода	Хондриты			
	углистые	энстатитовые	ординарные	уралиты
Карбонаты	—*	—	—	—
Графит	—**	+	+	+
Карбиды	—	+	—	—
Экстрагируемое органическое вещество	+	—	—	+
Высокомолекулярные органические соединения	+	—	—	—

Примечание. Знак "минус" означает, что соответствующая форма никогда не была обнаружена или определенно исключается.

\* В одном случае карбонат найден в типе C<sub>1</sub>;

\*\* В одном случае графит найден в типе C<sub>3</sub>.

Графит Ярдымленского железного метеорита имел величину  $\delta^{13}\text{C} = -5^{\circ}/_{00}$  [1].

Наибольший интерес представляют данные об изотопном составе углерода, химических формах его пребывания и относительном содержании в наиболее распространенном классе метеоритов, так называемых хондритах. В хондритах найден углерод в формах графита, карбоната, карбида, алмаза и органических соединений. В табл. 1 показаны различные формы содержания углерода в некоторых типах хондритов [25].

В углистых хондритах, которые являются довольно редкой разновидностью метеоритов, содержание углерода наибольшее и достигает нескольких весовых процентов. В них содержится значительное количество воды и обнаружены сложные органические соединения, такие, как ароматический углеводород, фенолы, аминокислоты.

Углистые хондриты исследовал Г. Боато [15], который нашел, что по изотопному составу, валовому содержанию углерода и воды их можно разделить на два типа: в первом из них содержание углерода составляет от 1,6 до 3,3% с  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-3$  до  $-12^{\circ}/_{00}$ , во втором при содержании углерода от 0,3 до 0,85%,  $\delta^{13}\text{C}$  лежит в диапазоне от  $-13$  до  $-18^{\circ}/_{00}$ . Содержание тяжелого углерода этой формы метеоритов в среднем составляет  $\delta^{13}\text{C} = -7^{\circ}/_{00}$ .

В карбонатных минералах углистого метеорита Оргей Клейтон [17] нашел самое высокое содержание тяжелого изотопа углерода  $-\delta^{13}\text{C} = +60^{\circ}/_{00}$ .

Простые хондриты имеют легкий изотопный состав углерода ( $\delta^{13}\text{C} = -24^{\circ}/_{00}$ ) и небольшое содержание самого углерода по сравнению с углистыми хондритами (0,1 ÷ 0,01%) [25].

Таким образом, для метеоритов в целом наблюдается следующая закономерность: при меньшем весовом содержании углерода обнаруживается более легкий его изотопный состав. Г. Боато полагал, что первичный не-

дифференцированный материал солнечной системы представлен в углистых хондритах первого типа. По его мнению, эта координация изотопного состава с валовым содержанием, возможно, означает преимущественную потерю  $^{13}\text{C}$  в процессе, при котором теряются летучие компоненты из этого первоначального материала [15].

Высказывались и другие точки зрения относительно тяжелого изотопного состава углистых хондритов. Например, полагают, что обогащение суммарного углерода углистых хондритов тяжелым изотопом может быть приписано избыточному нуклеосинтезу  $^{13}\text{C}$  в результате реакции  $^{16}\text{C}$  ( $n, \text{He}^4$ )  $^{13}\text{C}$  при формировании углистых хондритов в среде с высоким содержанием кислорода [2]. Таким образом, изотопный состав углерода в метеоритах, Земле и космогенные вариации  $\delta^{13}\text{C}$  в первичном углероде были обусловлены нуклеосинтезом изотопов углерода до образования солнечной системы и скорректированы ядерными реакциями с участием частиц высокой энергии в допланетном веществе на раннем этапе развития солнечной системы. На Земле под влиянием физико-химических условий происходит лишь перераспределение в различных геосферах концентраций изотопов, унаследованных от первоначального источника [2].

В последние годы выполнены значительные исследования изотопного состава углерода в лунных породах. По данным С. Эпштейна [22], диапазон изменения относительного содержания  $\delta^{13}\text{C}$  в них оказался значительным (от  $-30$  до  $-20$  $^{\circ}/_{00}$ ). Замечено, что степень обогащения проб тяжелым углеродом коррелирует с содержанием самого углерода. В лунных базальтах содержание  $\delta^{13}\text{C}$  изменяется от  $-30$  до  $-18,6$  $^{\circ}/_{00}$ , в мелкодисперсных грунтах и брекчиях величина  $\delta^{13}\text{C}$  больше чем  $-3,6$  $^{\circ}/_{00}$ . Интересно, что содержание углерода с  $\delta^{13}\text{C}$  в пределах от  $-18,6$  до  $-3,6$  $^{\circ}/_{00}$  не обнаружено ни в одном из образцов лунных пород. Вместе с тем, как мы отмечали, в этом диапазоне лежит средний изотопный состав углерода хондритов. Для объяснения наблюдаемого обогащения тяжелым углеродом грунтов и брекчий предложен ряд гипотез, связанных в основном с воздействием на поверхность Луны солнечного ветра и метеоритов [22].

Из сравнения опытных данных об изотопных отношениях углерода для различных тел солнечной системы видно, что их изотопный состав заметно различается. Это различие, как правило, зависит и от валового содержания углерода и от химической формы его существования в объекте. Отсюда вытекает весьма важный вывод о том, что установление генетических связей при рассмотрении вопросов происхождения космических тел не может производиться без учета изотопных данных. В связи с этим кажется привлекательным и представление о том, что разделение изотопов элементов происходило на ранней стадии образования солнечной системы и в процессе ее формирования из единого протосолнечного облака. При этом более глубокое понимание причин и механизмов изотопного фракционирования оказывается необходимым.

Рассмотрим закономерности распределения изотопного состава в основных резервуарах Земли и основные механизмы фракционирования изотопов углерода в природе.

Как известно, атмосферная углекислота вместе с углекислотами из резервуара гидросферы составляет единую физико-химическую обменную систему. Парциальное давление  $\text{CO}_2$  в атмосфере отвечает равновесному состоянию этой системы. С другой стороны, воздушная  $\text{CO}_2$  является источником углерода для биохимического синтеза. После отмирания организмов часть ее возвращается обратно в атмосферу, а часть трансформируется в углеродсодержащие осадки и минералы. Таким образом, атмосферная углекислота представляет собой общее звено органического и неорганического цикла углерода на Земле. Этим двум ветвям круговорота углерода соответствуют и наиболее важные процессы разделения изотопов углерода в природе. Биологическое фракционирование приводит к значительному обогащению органического вещества легким изотопом углерода по сравнению с атмосферной углекислотой, а фракционирование в системе атмосфера – гидросфера – к обогащению тяжелым изотопом углерода карбонат-иона.

Известно, что содержание изотопа  $\delta^{13}\text{C}$  в атмосферной углекислоте составляет в среднем  $-7^0/00$ . Причем морской воздух подвержен меньшим вариациям  $\delta^{13}\text{C}$  по сравнению с воздухом суши. Для последнего наблюдаются суточные, годовые и другие циклы колебаний изотопного состава, которые коррелируют с фотосинтезирующей деятельностью организмов. Средний изотопный состав углерода  $\text{CO}_2$  суши составляет  $\delta^{13}\text{C} = -10^0/00$  [2].

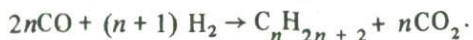
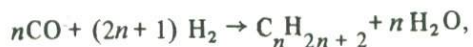
Фракционирование изотопов в процессе фотосинтеза приводит к тому, что изотопный состав углерода живого органического вещества в зависимости от экологической системы изменяется от  $-7$  до  $-32^0/00$ . Для континентальных растений среднее значение составляет около  $-25^0/00$  [27].

Процесс фракционирования изотопов углерода в системе атмосфера – океан приводит к тому, что бикарбонат морской воды обогащается тяжелым изотопом углерода. Среднее значение  $\delta^{13}\text{C}$  составляет  $-2^0/00$ . Здесь наблюдаются узкие пределы колебаний  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-1,3$  до  $-2,9^0/00$ , что связано с высокой скоростью обмена атмосферной углекислоты с океаном. Диапазон колебаний содержания тяжелого углерода в морских осадочных породах (известняках) составляет  $+6 \div -9^0/00$ . Однако 70–80% всех карбонатов имеет  $\delta^{13}\text{C}$ , лежащее в пределах от  $+2$  до  $-2^0/00$  при среднем значении, близком к нулю. Следует отметить, что теоретическое представление об упомянутых процессах разделения изотопов в природе не противоречит наблюдаемым данным [2, 21].

Фракционирование изотопа углерода наблюдается также в процессе биохимического разложения органического вещества. Были предприняты попытки изучения вариаций изотопного состава углерода в вертикальном разрезе донных осадков с одновременным определением их возраста радиоуглеродным методом. Найдено, что органическое вещество в осадках повсеместно обогащено легким изотопом по сравнению с углеродом морских организмов [20]. Существует тенденция к последовательному накоплению  $^{12}\text{C}$  от более молодых к более древним слоям ила. Предполагается, что обогащение легким изотопом углерода может возникнуть из-за наличия повышенной концентрации тяжелого изотопа в карбоксильных

группах аминокислот, которые разлагаются быстрее, или сохранения липидных фракций, отличающихся повышенным содержанием легкого изотопа углерода [21].

Помимо указанных процессов фракционирования изотопов углерода, существуют и другие механизмы их разделения в природе, включая некоторые высокотемпературные процессы, но они не имеют глобального масштаба. Среди них упомянем лишь процесс Фишера-Тропша [26]. Реакция Фишера-Тропша имеет вид



В ходе этой реакции образуются как окисленные, так и восстановленные продукты. Большая часть кислорода CO переходит в H<sub>2</sub>O и незначительная – в CO<sub>2</sub> (несколько десятых долей процента). Среди восстановленных продуктов преобладает метан (70–90%). Содержание углеводородов, высоколетучих при 400К, к концу эксперимента достигает ~ 30%. Около 1,5% полимеризованных органических соединений остается на катализаторе при этой температуре.

Двуокись углерода, образующаяся в процессе Фишера-Тропша, приблизительно на 35<sup>0</sup>/<sub>00</sub> обогащена изотопом <sup>13</sup>C относительно углерода исходной CO. Углерод фракции с летучестью до 400К при этом оказывается обогащенным легким изотопом приблизительно на 20<sup>0</sup>/<sub>00</sub>, а высокомолекулярный продукт, остающийся на катализаторе, характеризуется еще большим обогащением легким изотопом относительно исходной CO (~ 33<sup>0</sup>/<sub>00</sub>). В начале реакции углерод метановой фракции оказывается максимально обогащенным легким изотопом. В этот момент обогащение между CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> достигает около 100<sup>0</sup>/<sub>00</sub>, а углерода CO и CH<sub>4</sub> – около 60<sup>0</sup>/<sub>00</sub>. По мере развития реакции метан обедняется легким изотопом так, что на последних стадиях реакции его изотопный состав приближается к изотопному составу исходной CO.

Процесс Фишера-Тропша обычно рассматривается как наиболее вероятная модель абиогенного синтеза органических соединений в природе. Предполагается, что в результате этого процесса происходит образование органических соединений, например, в углистых хондритах [26]. Существует представление о том, что углеводороды и битумы изверженных пород образованы в ходе реакции Фишера-Тропша [3].

Значительный интерес с точки зрения проблемы образования Земли и происхождения ее гидросферы представляет величина среднего изотопного состава углерода земной коры.

Оценка этой величины должна основываться на знании количества углерода в основных резервуарах и его изотопного состава.

Впервые величину среднего изотопного состава углерода земной коры вычислил Г. Крейг [18]. Он нашел, что δ<sup>13</sup>C для земной коры лежит в пределах от -7,0 до -15,6<sup>0</sup>/<sub>00</sub>, при средней величине -12<sup>0</sup>/<sub>00</sub>. Э.М. Галимов указал несколько иной диапазон этой величины (от -3 до -8<sup>0</sup>/<sub>00</sub>), со средней взвешенной δ<sup>13</sup>C земной коры, равной -5<sup>0</sup>/<sub>00</sub> [2]. С. Эпштейн

[21], используя новейшие данные о содержании углерода в карбонатах осадочных пород, которые представляют собой один из основных резервуаров углерода верхней оболочки Земли ( $73\%$ ,  $\delta^{13}\text{C} = 0$ ), и данные о содержании углерода в сланцах, которые представляют второй значительный резервуар углерода ( $26\%$ ,  $\delta^{13}\text{C} = -27\text{‰}$ ), нашел, что средний изотопный состав углерода земной коры  $\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$ .

Таким образом, несмотря на некоторый разброс в оценках среднего изотопного состава углерода в земной коре, все они показывают, что земная кора более обогащена тяжелыми изотопами углерода, чем вещество солнечной системы. Только изотопный состав редчайшей разновидности хондритов, так называемых углистых, близок к среднему изотопному составу земной коры.

Фракционирование изотопов, как известно, мало эффективно или вовсе отсутствует при высокотемпературных процессах. Если предположить, что в образовании Земли принимало участие вещество метеоритного типа, а углерод в верхней оболочке, также как и другие летучие, появился в результате дегазации недр за геологическое время, то следовало ожидать легкий изотопный состав углерода земной коры. Этого явления, как мы видели, не наблюдается.

В рамках дегазационной гипотезы существует предположение об исключительной роли в образовании углерода земной коры вещества типа углистых хондритов [2, 3]. Однако и такое предположение встречает трудности, связанные с поисками источников значительного выноса ювенильного вещества.

До недавнего времени существовало широко распространенное мнение, что источником выхода ювенильного вещества на поверхность Земли являются гидротермы. В водах гидротерм исследователи находят углерод с тяжелым изотопным составом. Однако работы последних лет по изучению изотопного состава водорода и кислорода гидротерм, содержания естественного радиоуглерода и трития в них, показали, что их питание связано с местными метеоритными водами [18]. Интересно отметить, что в некоторых водах гидротермальных источников обнаружены космогенные тритий и радиоуглерод, что свидетельствует о существовании довольно быстро протекающих процессов водообмена с поверхностными водами.

Если нельзя назвать заметные источники поступления мантийного углерода в настоящее время, то можно ли предположить, что они существовали в прошлые эпохи?

Чувствительным индикатором общегеологической палеообстановки, как известно, является изотопный состав углерода осадочных карбонатов. Если в истории Земли были периоды, связанные со значительным выносом мантийной углекислоты, то это могло отразиться на изотопном составе осадочных карбонатов. На основе данных о содержании тяжелого углерода в морских известняках ранее был сделан вывод об отсутствии связи изотопного состава с геологическим возрастом. Э.М. Галимов, обобщив все имеющиеся данные по изотопному составу морских и пресноводных известняков, пришел к заключению, что можно наметить два периода обогащенности карбонатов легким изотопом углерода — в каменноугольное и третичное время. Им отмечена и синхронность в изменениях

изотопного состава этих известняков и запасов органического вещества на планете. Э.М. Галимов предположил, что обогащенность легким изотопом углерода в эти эпохи может быть связана с интенсивным поступлением углекислоты при герцинском и альпийском орогенезе, а обогащенность тяжелым изотопом углерода в последующие эпохи – с убылью из обменного фонда легкого изотопа углерода в результате интенсивной фотосинтезирующей деятельности. Однако такая интерпретация явлений представляется спорной. Как было показано в работе [33], повышение температуры Мирового океана сдвигает карбонато-кальциевое равновесие в системе атмосфера–океан таким образом, что содержание углекислоты в атмосфере повышается. Последнее за счет "парникового" эффекта вызывает более интенсивную фотосинтезирующую деятельность. Все это приводит, в конце концов, к тому, что как в морских, так и в пресноводных известняках накапливается углерод с легким изотопным составом. Уменьшение температуры Мирового океана в последующие эпохи приводит к протиположным эффектам.

Таким образом, рассмотрение изотопного состава углерода в земных и космических объектах позволяет сделать вывод, что в верхней оболочке Земли наблюдается обогащенность тяжелым изотопом, как и в случае с водородом.

### Изотопы серы

Изучение изотопного состава серы в железных, железнокаменных и каменных метеоритах показало, что содержание в них тяжелого изотопа близко к нулю ( $\delta^{34}\text{S} = 0$ ) [13]. В углистом хондрите Оргей обнаружено различное содержание тяжелого изотопа у отдельных химических соединений серы (элементарной серы, серы троилита и сульфатной серы), однако суммарный изотопный состав также оказался близок к нулю. Это дает основание различным исследователям считать, что метеоритный уровень содержания тяжелого изотопа  $\delta^{34}\text{S} = 0$  [4, 13].

Из земных пород близки к метеоритам по изотопному составу ультраосновные породы континентов и океанов. Причем при переходе от основных пород к кислым наблюдается увеличение содержания тяжелого изотопа серы. Подсчет баланса изотопов серы в осадочной оболочке и океане, проведенный В.А. Гриненко [4], показывает следующее. Океаническая вода содержит в виде растворенных сульфатов около 15% серы, обогащенной тяжелым изотопом с  $\delta^{34}\text{S} = +20^0/_{00}$ . Сера океанических осадков составляет около 10% от общего баланса осадочной серы с изотопным составом  $\delta^{34}\text{S} = +8^0/_{00}$ . В геосинклиналях заключено около 30% общего количества серы, по изотопному составу близкой к метеоритному уровню. Основная масса серы осадочной оболочки заключена в платформенных толщах с  $\delta^{34}\text{S} = +4^0/_{00}$ . В целом сера внешней оболочки Земли обогащена тяжелым изотопом с  $\delta^{34}\text{S}$  до  $+5,5^0/_{00}$ .

Исследователи отмечают, что при переходе от базальтовой оболочки к гранитной и далее к осадочной оболочке и океану наблюдается последовательное увеличение содержания серы и утяжеление ее изотопного состава. Следует подчеркнуть, что в целом для серы верхней оболочки Земли

значение  $\delta^{34}\text{S} = +3\text{‰}$  и, таким образом, оно отличается от метеоритного уровня. Следовательно, обогащенность тяжелым изотопом серы верхней оболочки Земли аналогична рассмотренной ранее обогащенности ее тяжелым изотопом водорода и углерода.

Объяснение этого явления в случае серы связывают с высокотемпературным фракционированием изотопов в процессе дегазации мантии [5].

Таким образом, из рассмотрения изотопного состава водорода, углерода и серы вытекает, что верхняя оболочка Земли закономерно обогащена тяжелыми изотопами, однако единого взгляда на это явление у исследователей не имеется.

### Некоторые термодинамические соотношения для описания летучих компонентов

Для описания летучих компонентов верхней оболочки Земли воспользуемся известными понятиями и определениями термодинамики [7]. Наше рассмотрение ограничим рамками термодинамических законов для идеальной системы жидкость—пар. В свете конденсационной гипотезы происхождения тел солнечной системы кажется правомерным в качестве первого приближения воспользоваться указанной моделью для количественного описания распространенности летучих компонентов в верхней оболочке Земли и их изотопного состава.

Летучим, как известно, называется такой компонент смеси пара, который имеет наибольшую упругость пара при данной температуре по сравнению с упругостью пара любого другого компонента смеси. Летучий компонент соответственно имеет наименьшую температуру кипения. Труднолетучий компонент обладает наименьшей упругостью пара и соответственно наивысшей температурой кипения.

Относительную летучесть компонента смеси будем определять как соотношение упругости пара чистого летучего компонента (компонент А) к упругости пара чистого труднолетучего компонента (компонент В), взятых при одной и той же температуре:

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B}. \quad (1)$$

Для многокомпонентных систем ABCD..., расположенных в порядке возрастания температур кипения, относительная летучесть компонентов будет выражаться соответственно

$$\alpha_{AD} = \frac{P_A}{P_D}; \quad \alpha_{BD} = \frac{P_B}{P_D}; \quad \alpha_{CD} = \frac{P_C}{P_D}. \quad (2)$$

Для идеальных систем, как известно, относительная летучесть во всем интервале изменения температуры (от температуры кипения легколетучего до температуры кипения труднолетучего) сохраняется постоянной.

Для идеальной системы жидкость–пар справедлив закон Рауля, согласно которому имеет место линейная зависимость между содержанием летучего компонента в жидкости, находящейся в равновесии с паром, и парциальной упругостью его пара:

$$P_a = X_a P_A, \quad (3)$$

где  $P_a$  – парциальная упругость пара компонента  $A$ ;  $X_a$  – молярная доля компонента  $A$  в жидкости;  $P_A$  – упругость паров индивидуального (чистого) компонента. В идеальных системах справедлив также закон Дальтона, согласно которому зависимость содержания летучего компонента в паре, находящегося в состоянии равновесия с жидкостью, от парциальной упругости при общем давлении пара  $P$  имеет вид

$$Y_a = \frac{P_a}{P}, \quad (4)$$

где  $Y_a$  – молярная доля компонента в паре.

Уравнения (3) и (4) позволяют установить связь между содержанием летучего компонента в паре и жидкости:

$$Y_a = \frac{X_a P_A}{P}. \quad (5)$$

В случае двухкомпонентной системы для второго компонента (труднолетучего) можно написать соотношение, аналогичное (5), т.е.

$$Y_b = \frac{X_b P_B}{P}. \quad (6)$$

Общее давление пара  $P$  будет равно сумме парциальных давлений компонентов

$$P = P_a + P_b.$$

Путем простейших преобразований из уравнений (5) и (6) можно получить следующее соотношение:

$$\frac{Y_a}{Y_b} = \alpha_{AB} \frac{X_a}{X_b}, \quad (7)$$

где  $\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B}$ .

Из уравнения (7) следует, что относительное содержание летучего компонента в паре в  $\alpha$  раз больше такового в жидкости. Естественно, что чем больше относительная летучесть  $\alpha$ , тем резче отличаются составы паровой и жидкой фаз.

Для дальнейших исследований уравнение (7) удобно представить в следующем виде:

$$\alpha_{AB} = \left( \frac{Y_a}{X_a} \right) / \left( \frac{Y_b}{X_b} \right) \quad (8)$$

или

$$\lg \alpha_{AB} = \lg \left( \frac{Y_a}{X_a} \right) - \lg \left( \frac{Y_b}{X_b} \right). \quad (9)$$

Следует заметить, что уравнение (8) представляет собой выражение для коэффициента разделения  $\alpha$ , которое обычно используют для характеристики эффекта фракционирования компонентов, в том числе изотопов, независимо от конкретного механизма разделения.

Для многокомпонентных систем  $ABC\dots$  логарифм летучести можно выразить через следующее соотношение:

$$\lg \alpha_{AC} = \lg \frac{P_A}{P_C} = \lg \frac{P_A P_B}{P_B P_C} = \lg \frac{P_A}{P_B} + \lg \frac{P_B}{P_C} = \lg \alpha_{AB} + \lg \alpha_{BC}. \quad (10)$$

Для  $\lg \alpha_{AC}$  соотношение, выраженное через концентрации соответствующих компонентов в паре и жидкости, будет

$$\lg \alpha_{AC} = \lg \left( \frac{Y_a}{X_a} \right) - \lg \left( \frac{Y_b}{X_b} \right) + \lg \left( \frac{Y_b}{X_b} \right) - \lg \left( \frac{Y_c}{X_c} \right) = \lg \left( \frac{Y_a}{X_a} \right) - \lg \left( \frac{Y_c}{X_c} \right). \quad (11)$$

На основании вышеизложенного можно написать для идеальных систем с числом компонентов  $n$  следующие уравнения, связывающие концентрации компонентов в паре и жидкости:

$$Y_a + Y_b + Y_c + \dots + Y_n = 1;$$

$$X_a + X_b + X_c + \dots + X_n = 1;$$

$$P_a + P_b + P_c + \dots + P_n = 1;$$

$$Y_a P + Y_b P + Y_c P + \dots + Y_n P = P;$$

$$X_a P_A + X_b P_B + X_c P_C + \dots + X_n P_n = P;$$

$$Y_a = \frac{X_a P_A}{X_a P_A + X_b P_B + X_c P_C + \dots + X_n P_n} = \frac{P_a}{P};$$

$$Y_b = \frac{X_b P_B}{X_a P_A + X_b P_B + X_c P_C + \dots + X_n P_n} = \frac{P_b}{P};$$

$$X_a = \frac{Y_a / P_A}{Y_a / P_A + Y_b / P_B + Y_c / P_C + \dots + Y_n / P_n};$$

$$X_b = \frac{Y_b / P_A}{Y_a / P_A + Y_b / P_B + Y_c / P_C + \dots + Y_n / P_n};$$

$$Y_a = \frac{\alpha_{An} X_a}{\alpha_{An} X_a + \alpha_{Bn} X_b + \alpha_{Cn} X_c + \dots + X_n} \quad (12)$$

Выражение для относительной летучести найдем из уравнения Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{L}{T(V_n - V_{ж})}, \quad (13)$$

где  $L$  – скрытая теплота испарения компонента;  $V_n, V_{ж}$  – объем пара и жидкости соответственно.

Поскольку обычно  $V_n$  много больше  $V_{ж}$ , то  $V_n - V_{ж} \approx V_n = RT/P$ , так как для моля идеального газа  $PV = RT$  (уравнение Менделеева-Клапейрона).

Таким образом, уравнение (13) можно представить в следующем виде:

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{LP}{RT^2}, \quad (14)$$

где  $R$  – газовая постоянная.

Решение уравнения (14) при  $L$ , не зависящем от температуры будет

$$P = \text{const} \exp(L/RT) \quad (15)$$

Окончательно для летучих компонентов  $AB$  находим

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \approx \exp\{(L_b - L_a)/RT\}$$

и

$$\ln \alpha_{AB} = \frac{L_b - L_a}{RT}, \quad (16)$$

где  $T$  – температура смеси в К.

Воспользуемся уравнением Трутона

$$L_b - L_a \approx 20,5 (T_b - T_a), \quad (17)$$

где  $T_a, T_b$  – температуры кипения компонентов в К.

Тогда для выражения логарифма летучести будем иметь

$$\ln \alpha_{AB} = 20,5 \frac{T_b - T_a}{RT} = 20,5 \frac{T_b - T_a}{T_b + T_a}, \quad (18)$$

где было использовано значение  $R = 1,99$ . Откуда окончательно получим

$$\lg \alpha_{AB} = 9 \frac{T_b - T_a}{T_b + T_a}. \quad (19)$$

В геохимии и космохимии для небесных тел принято выражать концентрации химических элементов в атомах относительно  $10^6$  атомов Si. Логарифм этого выражения называют обилием элемента. В термодинамике, химической физике содержание компонентов обычно выражается в долях моля. Космическое обилие элементов можно перевести в молярные концентрации. Допустим, обилие некоторых компонентов в объекте составляют:  $\lg N_a$ ,  $\lg N_b$ ,  $\lg N_c$  и т.д., где  $N_a$ ,  $N_b$ ,  $N_c$  — соответственно число атомов компонентов, тогда общее число атомов в объекте будет

$$10^{\lg N_a} + 10^{\lg N_b} + 10^{\lg N_c} + \dots + 10^{\lg N_n} = N.$$

Обозначим

$$N_{ab} = \xi N,$$

где  $N_{ab}$  — число атомов в моле (число Авогадро);  $\xi$  — некий коэффициент.

Теперь будем иметь

$$\frac{\xi 10^{\lg N_a}}{N_{ab}} + \frac{\xi 10^{\lg N_b}}{N_{ab}} + \frac{\xi 10^{\lg N_c}}{N_{ab}} + \dots + \frac{\xi 10^{\lg N_n}}{N_{ab}} = 1.$$

Таким образом, содержание компонента  $Y_i$  в паре и  $X_i$  в жидкости равно соответственно

$$Y_i = \frac{\xi 10^{\lg N_i^Y}}{N_{ab}}, \quad X_i = \frac{\xi 10^{\lg N_i^X}}{N_{ab}}. \quad (20)$$

Воспользовавшись соотношением (20), нетрудно показать, что уравнение (9) для обилия компонентов будет иметь следующий вид:

$$\lg \alpha_{ab} = \lg N_a^Y / N_a^X - \lg N_b^Y / N_b^X. \quad (21)$$

**Распространенность инертных газов  
в зависимости от их летучести**

Исследуем распространенность инертных газов Земли (He, Ne, Ar, Kr, Xe) с рассмотренных выше позиций. В табл. 2 приведены данные о распространенности инертных газов и коэффициенты их нехватки относительно космической распространенности ( $\lg \frac{N_k}{N_3}$ ) [6,29]. Здесь

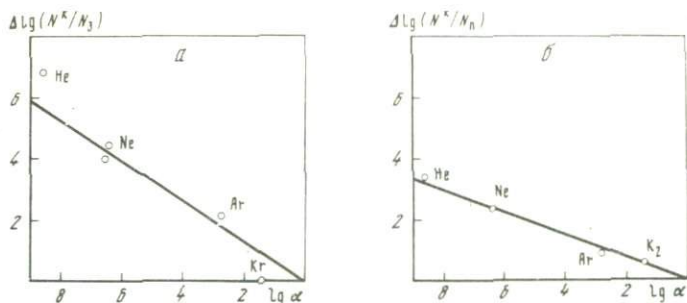
$\lg \alpha$  для инертных газов вычислен относительно Хе по уравнению (19). На рис. 1 по оси ординат отложен соответствующий коэффициент нехватки инертного газа относительно Хе, а по оси абсцисс логарифм относительной летучести.

Нетрудно видеть, что изображенная на этом рисунке зависимость в первом приближении имеет линейный характер и соответствует рассмотренным выше теоретическим представлениям с позиций термодинамики идеальных систем. Что касается разброса точек на графике, то по этому поводу можно высказать несколько замечаний. Во-первых, нами рассмотрена зависимость коэффициента нехватки инертных газов относительно Хе. Однако обилие последнего в верхней оболочке Земли, по-видимому, определено недостаточно точно, так как, например, замечено повышенное содержание  $^{130}\text{Xe}$  в глинистых сланцах древних отложений. Общее количество разрушенных выветриванием изверженных пород по разным оценкам варьирует от 150 до 6500 кг/см<sup>2</sup>. Если среднее содержание  $^{130}\text{Xe}$  в осадочных породах равно  $0,4 \cdot 10^{-8}$  см<sup>3</sup>/г, то общее его количество на Земле составит от  $1,5 \cdot 10^{-2}$  до  $65 \cdot 10^{-2}$  см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup> (концентрация  $^{130}\text{Xe} \approx 4\%$ ). В атмосфере Земли содержание Хе составляет  $7 \cdot 10^{-2}$  см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>; общее содержание  $3,5 \cdot 10^{11}$  м<sup>3</sup> [12]. Во-вторых, современное обилие Хе

*Таблица 2*

**Распространенность инертных газов и коэффициент их нехватки для Земли**

Параметры	Логарифм распространенности				
	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Космическая распространенность					
по Зюссу, Юри (1956)	9,49	6,93	5,18	1,71	0,60
по Адлеру (1961)	9,50	7,20	5,38	1,71	0,56
Атмосферные газы Земли	-4,3	-4,00	-3,67	-5,17	-6,31
Коэффициент нехватки	13,8	11,2 - -10,93	9,05 - -8,85	6,88	6,87 - -6,91
Температура кипения К	4,25	27,15	87,15	119,75	165,05
$\lg \alpha$	8,57	6,46	2,79	1,43	0



Р и с. 1. Зависимость коэффициента нехватки инертных газов Земли (а) и Луны (б) (относительно Хе) от логарифма относительной летучести

в земной атмосфере, видимо, не соответствует первоначальному в связи с его возможной диссипацией в космическое пространство [12].

Следует заметить, что образование изотопов в результате ядерных реакций и радиоактивного распада не могло существенно повлиять на саму величину обилия инертных газов в верхней оболочке Земли (исключая  $^{40}\text{Ar}$ ). Это влияние обычно проявляется только на уровне изотопных сдвигов.

Рассмотрим с позиции относительной летучести распространенность инертных газов на Луне. С этой целью воспользуемся данными по содержанию инертных газов для лунных брекчий (образец А-30-2) [11]. В табл. 3 указаны вычисленные нами логарифм распространенности (обилие), коэффициент нехватки относительно космической распространенности ( $\lg \frac{N_{\text{к}}}{N_{\text{л}}}$ ) и коэффициент нехватки относительно Хе ( $\Delta \lg \frac{N_{\text{к}}}{N_{\text{л}}}$ ).

На рис. 1, б изображена зависимость коэффициентов относительной нехватки инертных газов брекчий от логарифма относительной их летучести по этим экспериментальным данным. Содержание инертных газов в других образцах лунных фракций иногда отличается на порядок от содержания

Таблица 3

Распространенность инертных газов в лунном образце

Параметры	Инертный газ				
	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Логарифм распространности ( $\lg Si = 6$ )	2,26	0,71	0,52	-2,7	-3,17
Коэффициент нехватки, $\lg N_{\text{к}}/N_{\text{л}}$	7,2	6,2	4,7	4,4	3,8
Коэффициент нехватки относительно Хе, $\Delta \lg N_{\text{к}}/N_{\text{л}}$	3,4	2,4	0,9	0,6	0

их в брекчии, но это, очевидно, не влияет на общий характер зависимости. Нетрудно видеть, что эта зависимость линейна и соответствует термодинамическим представлениям, рассмотренным ранее. В связи с этим уместно сделать следующее замечание. Сопоставляя графики на рис. 1, *а* и 1, *б*, можно сделать вывод, что угол наклона прямой для инертных газов Луны меньше, чем для Земли, т.е. фракционирование для лунных инертных газов меньше, чем для земных.

Это свидетельствует о том, что температура при образовании верхней оболочки Луны была выше земной. Нетрудно также видеть из выражений для относительной летучести компонентов (16), (21), что величина фракционирования компонентов обратно пропорциональна температуре. Это коррелирует с обогащенностью верхней оболочки Луны высокотемпературными компонентами [6].

### ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ ВЕРХНЕЙ ОБОЛОЧКИ ЗЕМЛИ

Относительная летучесть с позиций термодинамически идеальных систем количественно выражается через температуру кипения компонентов. В случае инертных газов, не образующих в природных условиях химических соединений, относительная летучесть непосредственно связана с их температурой кипения. Для других химических элементов такого простого соотношения температуры кипения с летучестью не наблюдается. Однако представляет определенный интерес получение зависимости коэффициентов нехватки наиболее распространенных химических элементов от их относительной летучести, определяемой через температуры кипения. В табл. 4 приводятся данные об обилии химических элементов, коэффициенты нехватки и температуры кипения, известные по литературным источникам [6], и логарифм относительной летучести, вычисленный относительно температуры кипения  $T = 3300\text{K}$ . Соответствующий график зависимости коэффициента нехватки элемента от логарифма относительной летучести показан на рис. 2, *а*. На графике можно выделить две группы химических элементов: труднолетучие (правая область), распространенность которых в первом приближении близка к космической, и легколетучих (левая область), распространенность которых отличается от космической. Нетрудно заметить, что в области легколетучих элементов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Hg) зависимость коэффициента нехватки от логарифма относительной летучести имеет закономерный характер. Проведем более детальное исследование этой группы. В качестве опорной температуры кипения для вычисления логарифмов относительной летучести возьмем температуру  $T = 1600\text{K}$ . В соответствии с этим на рис. 2, *б* показан график зависимости коэффициентов нехватки элементов He, Ne, Ar, Kr, Xe, Hg от логарифма относительной летучести. Причем логарифм относительной летучести для Hg вычислен по температуре ее кипения как химического элемента. В настоящее время у нас нет оснований считать, что это приводит к изменению общего характера полученной зависимости. Из указанного графика нетрудно видеть, что коэффициент нехватки монотонно и

Таблица 4

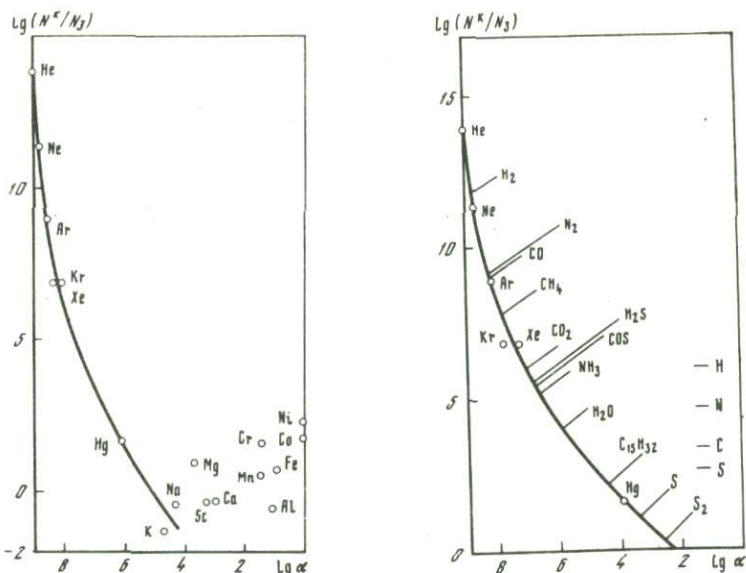
## Распространенность и температура кипения некоторых элементов

Элемент	Обилие для земной коры	Обилие космическое	Коэффициент нехватки	Температура кипения, К	Относительная летучесть
He	-4,3	9,46	13,8	4	8,98
Ne	-4,0	6,93	11	27	8,85
Ar	-3,67	5,18	9	87	8,54
Kr	5,17	1,71	6,9	120	8,36
Xe	6,31	0,60	6,9	165	8,14
Hg	-1,38	0,28	1,66	630	6,12
K	4,74	3,50	-1,24	1033	4,71
Na	5,03	4,64	-0,39	1,56	4,33
Mg	4,91	5,96	1,05	1393	3,65
Sc	1,71	1,45	-0,26	1573	2,94
Ca	5,01	4,69	-0,32	1673	3,19
Mn	3,25	3,84	0,59	2423	1,38
Cr	2,29	3,89	1,60	2473	1,35
Al	5,50	4,98	-0,52	2603	1,06
Fe	5,01	5,78	0,77	2723	0,86
Co	1,64	3,25	1,80	3273	0,05
Ni	2,10	4,44	2,34	3273	0,15

закономерно падает с уменьшением логарифма относительной летучести и это соответствует изложенным ранее термодинамическим представлениям. Однако здесь можно заметить и отклонение от строгой линейной зависимости. Если учесть широкий диапазон температур кипения компонентов (от 4 до 1600К), который был использован при вычислении логарифмов относительной летучести, то это обстоятельство не кажется случайным, поскольку отношение для логарифма относительной летучести в большей степени применимо для компонентов с более близкими температурами кипения [7].

На основании сказанного приходим к вполне обоснованной идее о том, что относительная распространенность летучих элементов в верхней оболочке Земли определяется генетической связью Земли с Солнцем. Причем эта связь определялась термодинамическим равновесием системы Земля—Солнце, поведение компонентов которой подчинялось законам идеальных систем, по крайней мере для летучих элементов. Указанная связь выражена зависимостью на рис. 2,б.

В дальнейшем воспользуемся этой зависимостью для решения вопроса о происхождении ряда химических элементов в верхней оболочке Земли. В табл. 5 приводятся вычисленные нами логарифмы относительной летучести основных летучих химических соединений и элементов, коэффициенты нехватки их, найденные из графика рис. 2,б. Расположение на графике того или иного летучего компонента указано стрелкой.



Р и с. 2. Зависимость коэффициента нехватки различных химических элементов от логарифма относительной летучести для Земли

*a* — от 4°K до 3300°K; *б* — от 4° K до 1600°K

**Водород.** Основным резервуаром водорода на Земле в настоящее время является гидросфера. Поэтому в используемой нами терминологии обилие этого элемента приблизительно соответствует обилию воды на

планете ( $\lg N_{\text{H}} \approx \lg N_{\text{H}_2\text{O}} \approx 4,6$ ). С другой стороны, обилие водорода в космосе составляет  $\lg N_{\text{H}}^{\text{H}} = 10,6$ . Следовательно, коэффициент нехватки водорода на Земле по сравнению с космосом (имеется в виду солнечная система) составляет величину  $\lg (N_{\text{H}}^{\text{H}}/N_{\text{H}}^{\text{H}}) \approx 6$ . Численное значение этой величины указано на рис. 2, б справа.

Вполне естественно допустить, что основными летучими компонентами водорода как химического элемента, которые принимали участие в образовании резервуара водорода на Земле, были  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Расположение на графике этих летучих компонентов указано стрелкой. Из графика видно, что каждый компонент в отдельности не обеспечивает наблюдаемой величины коэффициента нехватки водорода, т.е. можно сказать, что водород в форме  $\text{H}_2$  оказывается слишком летучим, так как его коэффициент нехватки составляет  $\lg N_{\text{H}}^{\text{H}}/N_{\text{H}_2}^{\text{H}} = 11,8$ , а коэффициент нехватки в форме  $\text{H}_2\text{O}$  составляет только  $\lg N_{\text{H}}^{\text{H}}/N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}} = 4$ . Таким образом, приходим к выводу, что космический резервуар водорода, который участвовал в образовании земного резервуара, состоял из этих двух форм в определенной пропорции.

Таблица 5

Параметры некоторых летучих элементов и их соединений

Летучий компонент	Температура кипения, К	$\lg \alpha$	Коэффициент нехватки, $\lg(N_{\text{к}}/N_3)$
He	4	8,95	13,3
Ne	27	8,70	11,2
Ar	87	8,03	9
Kr	120	7,74	6,9
Xe	165	7,32	6,9
H <sub>2</sub>	20,5	8,77	11,8
H <sub>2</sub> O	373	5,90	4,0
O <sub>2</sub>	90	8,05	9,0
N <sub>2</sub>	77	8,23	9,1
NH <sub>3</sub>	240	6,65	5,2
CO	81	8,15	9,1
CH <sub>4</sub>	112	7,82	7,8
CO <sub>2</sub>	195	7,05	6,0
COS	223	6,80	5,5
H <sub>2</sub> S	213	6,87	5,6
S	718	3,40	1,1
SO <sub>2</sub>	900	2,52	0,3
Hg	630	3,91	1,66
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	570	4,45	2,2

Интересно оценить космическое обилие водорода в форме H<sub>2</sub>O. Эта величина может быть получена из следующего соотношения:

$$\lg N_{\text{к}}^{\text{H}_2\text{O}} = \lg \left( \frac{N_3^{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{к}}^{\text{H}_2\text{O}}}{N_3^{\text{H}_2\text{O}}} \right) = \lg N_3^{\text{H}_2\text{O}} + \lg \frac{N_{\text{к}}^{\text{H}_2\text{O}}}{N_3^{\text{H}_2\text{O}}} = 8,6,$$

где использована величина коэффициента нехватки водорода в форме H<sub>2</sub>O —  $\lg N_{\text{к}}^{\text{H}_2\text{O}}/N_3^{\text{H}_2\text{O}} = 4$ , а обилие водорода на Земле  $\lg N_3^{\text{H}} \approx \lg N_3^{\text{H}_2\text{O}} \approx 4,6$ .

Обилие водорода в форме H<sub>2</sub>, который пошел на образование гидросферы Земли, получим из следующего соотношения:

$$\lg N_3^{\text{H}_2\text{O}} = \lg N_{\text{к}}^{\text{H}_2} - \lg N_{\text{к}}^{\text{H}_2}/N_3^{\text{H}_2} = -1,2,$$

где использовано значение  $\lg N_{\text{к}}^{\text{H}_2} = 10,6$  и  $\lg N_{\text{к}}^{\text{H}_2}/N_3^{\text{H}_2} = 11,8$ .

Полученные значения позволяют оценить величину логарифмов относительных распространенностей водорода в двух формах в космосе и на Земле:  $\lg N_{\text{к}}^{\text{H}_2}/N_{\text{к}}^{\text{H}_2\text{O}} \approx 2$ ;  $\lg N_3^{\text{H}_2\text{O}}/N_3^{\text{H}_2} \approx 5,8$ . Обычно полагают [14],

что распространенность в космосе водорода в форме  $H_2$  на порядок ниже, чем его распространенность в форме  $H_2O$ . Однако приведенные выше значения этой величины не представляются невероятными.

На основании вышеизложенного и проведенных оценок можно предположить, что в формировании резервуара водорода Земли (т.е. гидросферы) форма водорода в виде  $H_2O$  доминировала, и, таким образом, земная вода в целом имеет космическое происхождение.

**Азот.** Обилие этого элемента в космосе составляет  $\lg N_{\text{к}}^{\text{N}} = 6,8$ , на Земле —  $\lg N_3^{\text{N}} = 2,1$  [6]. Соответствующий коэффициент нехватки азота, равный  $\lg N_{\text{к}}^{\text{N}}/N_3^{\text{N}} = 4,7$ , приведен на рис. 2, б. Расположение на графике двух основных форм соединения азота  $N_2$  и  $NH_3$  указано стрелкой. Из графика видно, что коэффициенту нехватки азота  $\lg N_{\text{к}}^{\text{N}}/N_3^{\text{N}} = 4,7$  больше соответствует форма его соединения в виде  $NH_3$  ( $\lg N_{\text{к}}^{\text{N}}/N_3^{\text{N}} \approx \lg N_{\text{к}}^{\text{NH}_3}/N_3^{\text{NH}_3} \approx 5$ ), поскольку нахождение азота в форме  $N_2$  привело бы к слишком большой величине коэффициента нехватки ( $\lg N_{\text{к}}^{\text{N}_2}/N_3^{\text{N}_2} \approx 9$ ).

Таким образом, приходим к выводу, что в верхней оболочке Земли первоначальной и основной формой нахождения азота был аммиак. Данный вывод может служить указанием на то, что и другие химические соединения находились в восстановительной форме, а атмосфера Земли в целом — в восстановленной форме.

**Углерод.** Обилие этого элемента в космосе составляет  $\lg N_{\text{к}}^{\text{C}} = 6,5$ , а на Земле —  $\lg N_3^{\text{C}} = 3,2$  [6]. Коэффициент нехватки углерода для верхней оболочки Земли равняется  $\lg N_{\text{к}}^{\text{C}}/N_3^{\text{C}} = 3,3$ . Величина этого коэффициента указана на том же рисунке справа. По ряду термодинамических соображений наиболее вероятными химическими соединениями углерода в космосе являются  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $COS$  [6]. Вычисленные по температурам кипения логарифмы относительной летучести этих соединений помещены в табл. 5. Местоположение на графике этих химических соединений указано стрелкой. Из графика можно видеть, что ни одно из этих соединений в отдельности, ни все они вместе не удовлетворяют наблюдаемому коэффициенту нехватки углерода, т.е.

$$\lg N_{\text{к}}^{\text{CO}}/N_3^{\text{CO}} = 9 > \lg N_{\text{к}}^{\text{CH}_4}/N_3^{\text{CH}_4} = 7,8 > \lg N_{\text{к}}^{\text{CO}_2}/N_3^{\text{CO}_2} = 6 > \lg N_{\text{к}}^{\text{COS}}/N_3^{\text{COS}} = 5,5 > \lg N_{\text{к}}^{\text{C}}/N_3^{\text{C}} = 3,3.$$

Следовательно, нужно допустить существование более высокотемпературных форм химических соединений углерода. Конечно, это мог быть углерод в виде, например, графита или соединения углерода с металлами (карбиды), которые имеют высокие температуры кипения. Вместе с тем, следует иметь в виду, что основной резервуар (99%) углерода земной коры в настоящее время находится в осадочном чехле. Это осадочные карбонаты и древние сланцы. С учетом полученного ранее вывода о первоначаль-

чальном восстановительном характере атмосферы кажется привлекательным представлением о том, что в этом случае высокомолекулярные углеводородные соединения играли значительную роль.

С этой точки зрения интересно отметить, что в гомологических рядах углеводородных соединений наблюдается закономерное увеличение температур кипения компонентов с ростом молекулярного веса, и поэтому наблюдаемый коэффициент нехватки углерода на Земле может быть объяснен, например, с помощью гомологического ряда метана ( $C_n H_{2n+2}$ ).

С иллюстративной целью на графике рис. 2, б указано стрелкой местоположение двух членов этого ряда: метана ( $CH_4$ ) и пентодекана ( $C_{15}H_{32}$ ).

К изложенному выше можно добавить, что нетрудно подобрать такой член гомологического ряда метана, который соответствует наблюдаемому коэффициенту нехватки углерода на Земле. Им оказывается октан ( $C_8H_{18}$ ), имеющий температуру кипения  $T_{кип} = 420$  К.

Таким образом, представление о присутствии высокомолекулярных углеводородных соединений в космосе, которые послужили исходным материалом в формировании углерода верхней оболочки Земли, вполне естественно на основе наших исследований.

**Сера.** Обилие этого элемента в космосе составляет  $\lg N_K^S = 5,6$ , а на Земле —  $\lg N_3^S = 2,9$  [6]. Коэффициент нехватки серы равен  $\lg N_K^S / N_3^S = 2,7$  его величина указана на рис. 2, б справа. На графике стрелкой отмечены местоположения различных химических форм соединения этого элемента. Нетрудно видеть, что комбинацией этих форм можно получить наблюдаемый коэффициент нехватки. Например, предположив существование высокотемпературных форм типа S, S<sub>2</sub> и т.п., следует допустить существование и более летучих, низкотемпературных соединений серы, таких, как H<sub>2</sub>S, COS.

В заключение отметим, что зависимость коэффициентов нехватки элемента от логарифма относительной летучести, показанная на рис. 2, б, вместе с приведенным детальным рассмотрением различных форм химических соединений даст ключ к пониманию наблюдаемой общей закономерности последовательного роста коэффициента нехватки в ряду Hg, S, C, N, Xe, Kr, Ar, Ne, He.

### **Закономерности формирования изотопного состава летучих элементов в верхней оболочке Земли**

Проведенные исследования летучих элементов верхней оболочки Земли позволили выявить следующую закономерность. Их распространенность зависит от относительной летучести, т.е. более летучие химические элементы оказываются менее распространенными. Количественное описание этой закономерности нами сделано с помощью коэффициентов нехватки и логарифмов относительной летучести. Естественно допустить, что аналогичное явление должно наблюдаться и на изотопном уровне. Не теряя общности выводов, будем в дальнейшем полагать, что изотоп с

меньшим массовым числом обладает большей летучестью по сравнению с более тяжелым изотопом. Следовательно, для летучих верхней оболочки Земли должен наблюдаться более тяжелый изотопный состав по сравнению с космосом.

Аналогично уравнению (21) для летучих химических компонентов можно вывести соотношение для изотопных разновидностей химических элементов или их соединений.

В геохимии принято представлять результаты изотопных анализов в относительных величинах:

$$\delta = \frac{R_{\text{обр}} - R_{\text{ст}}}{R_{\text{ст}}}, \quad (22)$$

где  $R$  — отношение содержания тяжелого изотопа к легкому в образце

и стандарте соответственно, т.е.  $R \approx \frac{N^*}{N}$ .

Таким образом, можно записать:

$$\delta_{\text{косм}} = \frac{R_{\text{косм}}}{R_{\text{ст}}} - 1; \quad \delta_{\text{земн}} = \frac{R_{\text{земн}}}{R_{\text{ст}}} - 1$$

и

$$\frac{\delta_{3+1}}{\delta_{\kappa+1}} = \frac{R_3}{R_{\kappa}} = \frac{N_3^*/N_3}{N_{\kappa}^*/N_{\kappa}} = \frac{N_{\kappa}}{N_3} \left( \frac{1}{N_{\kappa}^*/N_3^*} \right). \quad (23)$$

Окончательно

$$\lg \left( \frac{\delta_{3+1}}{\delta_{\kappa+1}} \right) = \lg (N_{\kappa}/N_3) - \lg (N_{\kappa}^*/N_3^*). \quad (24)$$

В полученном соотношении (24) справа стоит разность коэффициентов нехватки легкого (более летучего) и тяжелого (труднолетучего) изотопа, что равно логарифму их относительной летучести.

Таким образом,

$$\lg \left( \frac{\delta_{3+1}}{\delta_{\kappa+1}} \right) = \lg \alpha \quad (25)$$

При  $\delta \ll 1$  будем иметь,

$$\lg \alpha = \lg (\delta_{3+1}) - \lg (\delta_{\kappa+1}) = \delta_3 - \delta_{\kappa} \quad (26)$$

Величина  $\lg \alpha$ , выражающая отношение упругости пара чистого легколетучего компонента к упругости пара труднолетучего, будет положительной, т.е.  $\lg \alpha > 0$ , и, таким образом, если положить, что  $\delta_{\text{земн}} = 0$ , то значение  $\delta_{\kappa}$  будет равно

$$\delta_{\text{косм}} = - \lg \alpha \cdot 1000 (‰). \quad (27)$$

Таблица 6

## Изотопные отношения инертных газов

Образец	Объект	$^4\text{He}/^3\text{He}$	$^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$	$^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$
	Атмосфера Земли	$7,15 \cdot 10^5$	$9,7 \cdot 10^{-2}$	34,5
A-30-1	Луна			
A-34-1	Базальт	$1,21 \cdot 10^3$	$9,4 \cdot 10^{-2}$	11,0
Г-32-2	(среднее)			
A-34-2				
Г-42-1	Брекчия	$2,36 \cdot 10^3$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	27,3
Г-42-3	(среднее)			

\*Данные отсутствуют.

Таблица 7

## Изотопный состав криптона в хондритах и атмосфере Земли

Объект	$^{78}\text{Kr}$	$^{80}\text{Kr}$	$^{82}\text{Kr}$	$^{83}\text{Kr}$	$^{84}\text{Kr}$	$^{86}\text{Kr}$
Атмосфера Земли	1,9	12,65	65	65,1	322,8	100
Хондриты обыкновенные (18 образцов)	2,89	17,3	69,4	69,8	325	100

Это означает, как мы уже упоминали, что космос должен обладать более легким изотопным составом по сравнению с изотопным составом элементов верхней оболочки Земли (для летучих компонентов). И этот легкий изотопный состав космоса будет проявляться тем сильнее, чем больше относительная летучесть изотопных разновидностей.

**Инертные газы.** Можно предположить, что благородные газы являются удобным объектом для апробирования идеи об утяжелении изотопного состава в верхней оболочке Земли по сравнению с космосом. Однако они имеют чрезвычайно небольшую распространенность, а ядерные реакции и радиоактивный распад некоторых элементов приводят, как известно, к разнообразным изотопным сдвигам [8].

Показательно тем не менее, что изотопный состав ряда инертных газов не исключает указанной тенденции. По-видимому, это явление должно проявляться, например, при сопоставлении изотопного состава инертных газов лунных пород и Земли. Ранее мы показали, что зависимость коэффициентов нехватки элемента от логарифма летучести для легких инертных газов этих двух небесных тел различна.

В табл. 6 приведены изотопные отношения инертных газов для лунных пород на основании данных работы [11]. Нами осреднены изотопные данные для трех указанных образцов лунных базальтов и брекчий. Из таблицы видно, что, за исключением изотопного отношения  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  для

$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$	$^{36}\text{Ar}/^{20}\text{Ne}$	$^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$
0,187	295	3,25	2,0	$2,1 \cdot 10^{-2}$
0,230	4,5	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,31	-*
0,186	1,0	$1,9 \cdot 10^{-2}$	0,25	$3,7 \cdot 10^{-4}$

базальтов, значения изотопных отношений для газов лунных образцов показывают у них более легкий изотопный состав по сравнению с атмосферой Земли.

В табл. 7 приводятся данные об изотопном составе криптона атмосферы Земли и средние данные об изотопном составе восемнадцати образцов обыкновенных хондритов. Значения средних изотопных отношений вычислены по данным, опубликованным в работе [8]. Здесь содержание  $^{86}\text{Kr}$  принято за 100%. Можно видеть, что наблюдается та же тенденция обогащения легкими изотопами вещества обыкновенных хондритов.

#### ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ ЗЕМЛИ

Исходя из того, что в верхней оболочке Земли наблюдается определенный закономерный дефицит летучих компонентов, следует предположить, что аналогичное явление должно проявляться и на изотопном уровне, т.е. для изотопных разновидностей молекул в силу их различной относительной летучести.

Если сравнивать относительную летучесть различных химических соединений водорода и изотопных разновидностей его по температурам кипения (табл. 8), то наибольшую летучесть следует приписать  $\text{H}_2$  по сравнению с HD,  $\text{H}_2\text{O}$  по сравнению с HDO и тем более  $\text{H}_2$  по сравнению с  $\text{H}_2\text{O}$ . Ранее нами было показано, что объяснить наблюдаемый коэффициент нехватки элемента водорода на Земле возможно при условии, если допустить, что в формировании резервуара водорода Земли, кроме самой воды, принимал участие более летучий компонент  $\text{H}_2$ . Верхний предел обогащения гидросферы тяжелым изотопом водорода поэтому определяет форма  $\text{H}_2$ , нижний — фракционирование изотопных разновидностей самой воды.

К сожалению, мы не располагаем данными о температурах кипения для изотопных разновидностей других летучих химических соединений — азота, углерода, серы, поэтому ограничимся рядом общих замечаний

Таблица 8

Температура кипения изотопных разновидностей  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 

Изотопная разновидность	$\text{H}_2$	$\text{D}_2$	$\text{T}_2$	HD	HT
Температура кипения, °С	252,8	249,6	248,1	251,0	249,6

Таблица 8 (окончание)

Изотопная разновидность	DT	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{D}_2\text{O}$	HDO	$\text{H}_2^{18}\text{O}$
Температура кипения, °С	248,8	100	101,4	100,7	100

Ранее было показано, что первоначальной формой азота на Земле был аммиак, который на кривой (рис. 2, б) расположен наиболее близко к  $\text{H}_2\text{O}$ . Поскольку для него не следует ожидать слишком эффективного фракционирования, то верхняя оболочка Земли, возможно, незначительно обогащена тяжелым изотопом азота.

В среднем для верхней оболочки Земли углерод также должен быть обогащен тяжелым изотопом. Этот вывод следует из того, что в формировании углерода верхней оболочки Земли, как было показано ранее, принимали участие такие летучие формы его соединения, как  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , а относительно труднолетучие формы соединений углерода (типа высокомолекулярных углеводородов) оставались менее фракционированными и должны были обладать легким изотопным составом.

Та же качественная картина может быть получена и для изотопного состава серы в верхней оболочке Земли. Наличие летучих форм соединений серы (типа  $\text{H}_2\text{S}$ ), которые необходимы, чтобы не нарушался баланс коэффициента нехватки элемента серы на планете, приводит к выводу, что следует ожидать незначительного утяжеления ее изотопного состава. Однако это фракционирование могло быть менее эффективным, чем у ранее рассмотренных элементов ( $\text{H}, \text{C}$ ), поскольку летучесть форм  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и т.п., выше, чем  $\text{H}_2\text{S}$ .

В свете конденсационной гипотезы происхождения гидросферы [9] представляется интересным вопрос об изотопном составе кислорода ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ). Как известно, космос обогащен тяжелым изотопом кислорода по сравнению с современной гидросферой. При этом изотопное отношение кислорода для базальтов  $+6 \div +7\text{‰}$ , для гранитов и изверженных пород Земли  $+7 \div 12\text{‰}$ . Если первозданная вода в космосе также имела тяжелый изотопный состав, то возникает вопрос, чем вызвано существующее обогащение ее легким изотопом кислорода. Можно предложить следующее объяснение происходящих явлений.

Первоначально гидросфера Земли (в соответствии с конденсационной гипотезой происхождения планеты [9]) находилась в газовой фазе. Исхо-

дя из количества воды в гидросфере ( $\sim 1,5 \cdot 10^{24}$  г), можно оценить величину давления на поверхности Земли от существования такой атмосферы  $\sim 300$  ат. С падением температуры в атмосфере начался процесс конденсации, а это привело к падению давления атмосферы. В результате одни участки первоначальной земной коры оказались под избыточным давлением водных масс, другие, наоборот, лишились его. Этот механизм, можно полагать, явился спусковым для процесса извержения подкорового материала на участках, лишенных давления водных масс. С одновременным образованием гидросферы Земли в жидкой фазе при таком процессе произошло рождение континентов с их гранитным составом. Значительное излияние расплавленного подкорового материала приводило к глобальному нагреванию атмосферы, что, в свою очередь вело к испарению водных масс. Таким образом, весь процесс мог иметь и циклический характер. В результате интенсивного обмена воды гидросферы при гранитизации тяжелый изотоп кислорода ушел на образование гранитов. Оценка по известным данным о содержании кислорода в гранитной оболочке Земли и ее изотопном составе [28] приводит к величине первоначального содержания тяжелого кислорода гидросферы, равной примерно  $+20^0/00$ .

Подводя итоги исследования основных закономерностей летучих компонентов верхней оболочки Земли и их изотопного состава, отметим следующее. Во-первых, данные изотопного состава водорода, углерода и серы в природе свидетельствуют о том, что верхняя оболочка Земли обогащена тяжелыми изотопами этих элементов. Во-вторых, коэффициент нехватки летучих компонентов Земли, в первом приближении, пропорционален логарифму их относительной летучести, что следует из термодинамически равновесной модели типа "жидкость-пар" для идеальных систем летучих компонентов. Тяжелый изотопный состав летучих верхней оболочки Земли также находит объяснение в такой модели.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А.П., Кропотов О.И., Вдовыкин Г.П., Гриненко В.А. Изотопный состав различных фаз углерода высокоуглистых метеоритов. — *Геохимия*, 1967, № 3.
2. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М., "Недра", 1968.
3. Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М., "Недра", 1973.
4. Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. М., "Наука", 1974.
5. Гриненко В.А., Гриненко Л.Н., Загражская Г.Д. Кинетический изотопный эффект при высокотемпературном восстановлении сульфатов. — *Геохимия*, 1969, № 8.
6. Каула У. Введение в физику планет земной группы. М., "Мир", 1971.
7. Кафаров В.В. Основы массопередачи. М., "Высшая школа", 1962.
8. Лаврухина А.К. Ядерные реакции в космических телах. М., "Наука", 1972.
9. Ферронский В.И. О происхождении гидросферы Земли по данным изотопного состава воды. — *Водные ресурсы*, 1974, № 4.
10. Ферронский В.И., Дубинчук В.Т., Поляков В.А., Селицкий Ю.Б., Купцов В.М., Якубовский А.В. Природные изотопы гидросферы. М., "Недра", 1975.
11. Хейман Д., Ланив А., Лакатос С. Инертные газы в двенадцати частичных и одном образце "пыли" из пробы "Луны-16". — В кн.: Лунный грунт из моря Изобилия. М., "Наука", 1974.

12. Шуколюков Ю.А., Левский Л.К. Геохимия и космохимия изотопов благородных газов. М., Атомиздат, 1972.
13. Ault W.U., Kulp I.L. Isotopic geochemistry of sulphur. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1959, v. 16, N 2.
14. Blander M., Abdel-Gavad M. The origin of meteorites and the constrained equilibrium condensation theory. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1969, v. 33, N 6.
15. Boato G. The isotopic composition of hydrogen and carbon in the carbonaceous chondrites. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1954, v. 6, N 5–6.
16. Burnett B.C., Fowler W.A., Hoyle F. Nucleosynthesis in the early history of the solar system. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1965, v. 29, N 2.
17. Clayton R.N. Carbon isotope abundance in meteoric carbonates. – *Science*, 1963, v. 140, N 3562.
18. Craig H. The geochemistry of stable carbon isotopes. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1953, v. 3, N 2.
19. Craig H. The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. – In: *Nuclear geology in geothermal areas*. Spoleto, 1963.
20. Eckelmann W.R., Broecker W.S., Whitlock B.W., Allsun I.R. Implication of carbon isotopic composition of total organic carbon of some recent sediments and ancient oil. – *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1972, v. 46, N 5.
21. Epstein S. Distribution of carbon isotopes and their biochemical and geochemical significance. – In: *Publications of the division of geological and planetary sciences*. Pasadena, Calif. Inst. Technol., 1970.
22. Epstein S., Taylor H.P.  $O^{18}/O^{16}$ ,  $Si^{30}/Si^{28}$ ,  $C^{13}/C^{12}$  and D/H studies of Apollo 14 and 15 samples. – In: *Publications of the division of geological and planetary sciences*. Pasadena, Calif. Inst. Technol., 1972.
23. Friedman I., Gleason J.D., Hardcastle K.G. Water, hydrogen, deuterium, carbon and  $C^{13}$  content of selected lunar material. – *Proc. Apollo-11 Lunar Sci. Conf.*, 1970, v. 2.
24. Goldschmidt V.M. *Geochemistry*. Oxford Univ. Press, 1954.
25. Hayes I.M. Organic constituents of meteorites. A review. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, v. 31, N 12.
26. Lancet M.S., Anders E. Carbon isotopes fractionation in the Fisher-Tropch synthesis and in meteorites. – *Science*, 1970, v. 170, N 3961.
27. Park R., Epstein S. Carbon isotope fractionation during photosynthesis. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1960, v. 21, N 1.
28. Perry E.C., Jr. Tan F.S. Significance of oxygen and carbon isotope variations in early Precambrian cherts and carbonate rock of Southern Africa. – *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1972, v. 83, N 3.
29. Rassol S.I. Evolution of the earth's atmosphere. – *Science*, 1967, v. 157, N 3794.
30. Righini G. Gli isotopi dell'atmosfera solare. – *Ric. scient. rev.*, 1963, v. 3, N 1.
31. Ringwood A.E. Chemical evolution of the terrestrial planets. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1966, v. 30, N 1.
32. Rubey W.W. Geologic history of sea water. – *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1951, v. 62.
33. Schell W.R., Fairhall D. W., Harp G.D. An analytic model of carbon-14 distribution in the atmosphere. – In: *Radioactive dating and low-level counting*. IAEA-INIS, Vienna, 1967.
34. Sheppard S.M.F., Epstein S. D/H and  $O^{18}/O^{16}$  ratios of minerals of possible mantle or lower crustal origin. – *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1970, v. 9, N 1.
35. Urey H.C. Boundary conditions for theories of the origin of the solar system. – *Phys. and Chem. Earth.*, 1957, v. 2.

## ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА РАССОЛОВ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ НА ОСНОВЕ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ

Понимание механизма испарения, наиболее распространенного и эффективного природного процесса разделения изотопов воды, важно для решения многих гидрологических задач и в частности для изучения генезиса подземных рассолов.

Процесс испарения в природе протекает в условиях, далеких от идеальных, описываемых уравнениями Релея: 1) происходит в атмосферу, содержащую водяные пары, генетически не связанные с испаряющейся жидкостью и обладающие низкими концентрациями тяжелых изотопов; 2) сопровождается изменением минерализации воды и выпадением солей, что вызывает дополнительные эффекты разделения в растворе и изменяет скорость испарения; 3) характеризуется отсутствием термодинамического равновесия между водой и паром, что приводит к кинетическим изотопным эффектам.

Рядом авторов [5, 15, 20, 23] были проведены лабораторные и полевые изотопные исследования процесса испарения пресных и соленых вод в природных условиях. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 1. Они показывают, что поведение тяжелых изотопов воды при испарении в природных условиях сильно отличается от описываемого законом Релея (рис. 1, кривая 0) и принимает самые разнообразные формы в зависимости от сочетания параметров среды. При этом отмечаются две особенности.

1. При испарении пресных вод [15, 23] на стадии сокращения объема около 30% от исходного, при влажности 50–70 отн. %, происходит стабилизация изотопного состава воды, причина которой, по мнению авторов работ, состоит в наступлении динамического равновесия между двумя нестационарными процессами: испарением и изотопным обменом системы пар–жидкость (рис. 1, кривые 1 и 2).

2. При испарении морских [5, 23] и соленых [20] вод вслед за относительным постоянством изотопного состава на различных стадиях сокращения объемов воды в зависимости от исходной минерализации (ниже 12% при  $S = 35^0/_{00}$  и ниже 1% при  $S_0 = 5^0/_{00}$ ) наблюдается уменьшение концентрации тяжелых изотопов в воде (рис. 1, кривые 3, 4а и 5).

О причине подобной инверсии изотопного состава высокоминерализованных испаряющихся вод (так называемого солевого эффекта) высказывались разные мнения.

Ю.А. Борщевский и В.К. Христианов [1] выдвинули предположение, что в высокоминерализованных водных растворах тяжеловодородные молекулы воды обладают большей летучестью, что способствует преимущественному испарению из соляного раствора молекул HDO. По

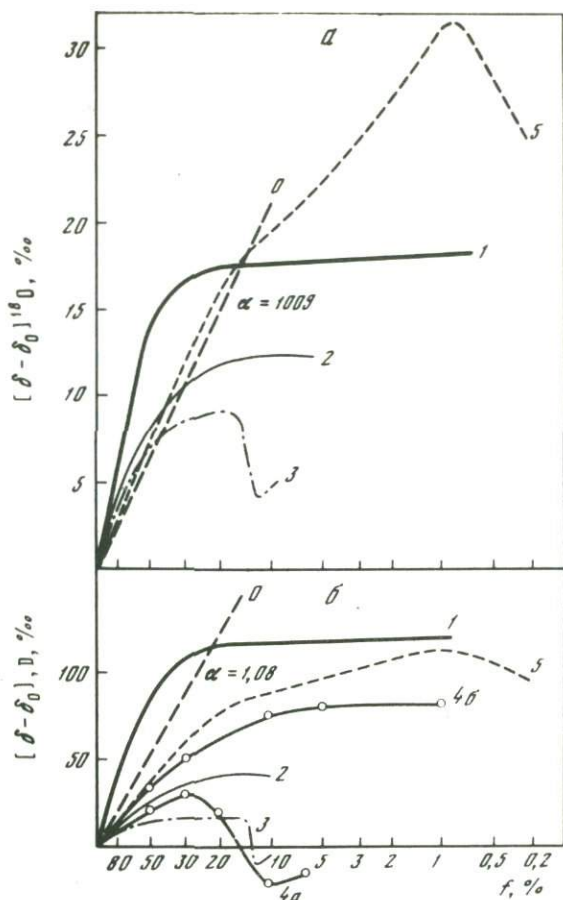


Рис. 1. Изменение изотопного состава кислорода (а) и водорода (б) пресных и соленых вод при испарении в природных условиях (экспериментальные данные)

1, 2, - испарение пресной воды (1 - при влажности 50% [15], 2 - при влажности 70% [23]; 3-5 - испарение морских и соленых вод (3 - при влажности 70-80% [23]; 4а - при влажности 70-80%; 4б - при влажности 40-50% [5]; 5 - при влажности 25% [20]). Для сравнения: О - Релеевское испарение при  $20^\circ\text{C}$

смыслу это означает, что при осаждении солей калия и магния происходит скачкообразное изменение фактора фракционирования  $\alpha$  от значений  $> 1$  к значениям  $< 1$ . Однако эксперименты, проведенные авторами в 1967-1968 гг. [10] по испарению в вакуум насыщенных растворов NaCl при температурах  $30^\circ$  и  $100^\circ\text{C}$ , показали, что кинетические факторы фракционирования ( $\alpha^*$ ) близки к коэффициентам фракционирования чистой воды (1,09 и 1,04 соответственно). Такие же высокие коэффициенты фракционирования были получены Ллойдом [25] при разделении изото-

пов кислорода в эксперименте по испарению морской воды в токе горячего воздуха (при  $42^{\circ}\text{C}$ ,  $a^* = 1,011$ ).

Сравнивая изотопный и химический состав морской воды в процессе испарения, А.И. Поливанова [9] пришла к заключению, что инверсию обусловливает изменение структуры раствора в результате резкого увеличения степени гидратации при замене в растворе солей  $\text{NaCl}$  солями  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{MgCl}_2$ , которая в то же время несколько ослаблена в тяжело-водородной воде по сравнению с обычной. Стюарт и Фридман [30] определили факторы равновесного фракционирования между водными растворами солей и водяным паром при  $20^{\circ}\text{C}$  и обнаружили, что они линейно связаны с молярностью растворов и типом растворенной соли по формуле

$$a = a_0 + bm,$$

где  $m$  — молярность раствора;  $b$  — константа пропорциональности, зависящая от соли;  $a_0$  — фактор фракционирования для чистой воды.

Определенные ими параметры  $b$  для дейтерия колебались для разных солей от  $0(\text{Na}_2\text{SO}_4)$  до  $-0,011 \div -0,008$  ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ). Результаты этих экспериментов показывают, что, действительно, преимущественное накопление солей магния на определенной стадии испарения морской воды ( $f < 12\%$ ) может приводить к значительному снижению коэффициентов фракционирования. Однако даже для насыщенного раствора  $\text{MgCl}_2$  (молярностью  $\sim 4,59$  при  $20^{\circ}\text{C}$ ) простой расчет дает, что коэффициент равновесного, а тем более кинетического фракционирования остается гораздо выше единицы<sup>1</sup>:  $a_{\text{HDO}} = 1,079 - 0,0111 \cdot 4,59 = 1,029$ . Из этого следует, что разделение изотопов в растворе между гидратированной и свободной водой не может быть причиной обеднения рассолов испарения тяжелыми изотопами.

Гонфиантини [23], изучая поведение тяжелых изотопов кислорода и водорода при выпаривании средиземноморской воды в природных условиях (при влажности  $75-80\%$ ; рис. 1, кривая 3), объяснил наблюдаемые изменения в ходе обогащения уменьшением активности воды. Активность воды является параметром, который отражает влияние химического состава рассолов на скорость испарения. С увеличением концентрации и изменением состава растворенных солей увеличивается степень гидратации ионов и уменьшается активность воды в растворе. Это снижает скорость испарения и ведет к возрастанию доли конденсирующихся паров атмосферной влаги. Изотопный эффект данного механизма будет зависеть от величины влажности и изотопного состава атмосферных паров. Так, эксперимент авторов работы [5] (рис. 1, кривая 4,б) по испарению воды Атлантического океана, проведенный при влажности  $40-50\%$ , не вызвал обеднения воды тяжелыми изотопами водорода даже на очень глубоких стадиях испарения ( $f$  ниже  $1\%$ ), когда активность раствора резко падает ниже  $0,6$ .

<sup>1</sup> По данным автора статьи [16].

Взаимосвязь параметров, контролирующих изотопный состав испаряющихся природных вод, выражается уравнением:

$$R_E = \frac{1}{k} \frac{\frac{xR_L}{a} - hR_A}{x - h}, \quad (1)$$

где  $R_E$ ,  $R_A$ ,  $R_L$  – изотопные отношения соответственно: в потоке пара от испаряющейся воды, в региональных атмосферных парах и в испаряющейся жидкости;  $h$  – относительная влажность атмосферы при температуре поверхности воды;  $k$  – фактор кинетического фракционирования;  $a$  – коэффициент равновесного фракционирования;  $x$  – активность испаряющейся воды. Вывод и анализ данного уравнения подробно изложены в предыдущей статье настоящего сборника.

Однако независимо от причин сам факт обратного облетчения изотопного состава морской воды дал резонное основание предполагать [9], что при испарении морских вод в природных условиях может иметь место глубокая инверсия изотопного состава вплоть до образования изотопно-метеорных вод, что ставит под сомнение возможность использования изотопных данных как показателей происхождения природных ископаемых рассолов.

В настоящей работе была поставлена задача теоретически оценить средний изотопный состав рассолов, формирующихся при испарении воды с нормальной морской соленостью в природном диапазоне параметров. Оценка проводилась по двум моделям, представляющим крайние случаи водного режима природных испаряющихся водоемов.

1. Модель бассейна с постоянным уровнем, у которого весь приток расходуется на испарение. В этом случае изотопный состав воды стремится к постоянному значению, когда  $R_E$  становится равным изотопному отношению в притоке ( $R_I$ ) и уравнение (1) можно записать в виде

$$R_L = a \frac{kR_I(x - h) + R_A h}{x}. \quad (2)$$

2. Модель испарения с исчерпыванием – модель пересыхающего бассейна. Изотопное состояние воды при испарении с исчерпыванием с учетом формулы (1) и баланса воды и изотопов описывается уравнением:

$$\frac{dR_L}{d \ln f} = R_E - R_L = \frac{h(kR_L - R_A) + xR_L \left(\frac{1}{a} - k\right)}{k(x - h)}, \quad (3)$$

которое после интегрирования и замены  $R$  на  $\delta = \left(\frac{R}{R_{\text{станд}}} - 1\right)$  и  $\left(\frac{1}{a} - k\right)$  на  $\Delta\epsilon$  принимает вид

$$\delta_L - \delta_L^0 = \frac{h[\delta_A - k\delta_L^0 - (k - 1)] - \Delta\epsilon x (1000 + \delta_L^0)}{hk + \Delta\epsilon x} \left[1 - f^{\frac{hk + \Delta\epsilon x}{k(x - h)}}\right], \quad (4)$$

где  $f$  – степень сокращения объема жидкости, равная отношению оставшегося объема к первоначальному;  $\delta_L^0$  – исходный изотопный состав испаряющейся воды.

В природных условиях изменение параметров  $R_A$ ,  $h$ ,  $k$  и  $a$  (как функция температуры) носит кратковременный сезонно-суточный характер, что вполне позволяет считать их средние величины постоянными во времени. Что же касается активности воды  $x$ , зависящей от количества и качества растворенных солей, то непрерывный ход ее изменения в процессе испарения минерализованных вод, особенно на стадиях осаждения солей, не известен в силу теоретических и экспериментальных трудностей. В модельных расчетах принимались три постоянных значения  $x$ , каждое из которых в среднем характеризует определенную область сокращения объема воды:

- 1) от 100 до 12%, область роста минерализации без выпадения солей и последующего осаждения карбонатов и гипса ( $x = 1$ );
- 2) от 12 до 3%, область выпадения поваренной соли ( $x = 0,75$  – активность воды в насыщенном растворе поваренной соли при 25°C [8]);
- 3) от 3 до 0,1%, область осаждения солей магния и калия ( $x = 0,33$  – активность воды в насыщенном растворе  $MgCl_2$  при 25°C [8]).

Расчеты по уравнениям (2) и (4) были проведены для следующих значений параметров: влажность  $h$ , % (25, 50, 75); температура испаряющейся воды  $t$ , °C (10, 20, 30); изотопный состав атмосферного пара  $\delta_A$ , ‰ отн. SMOW: для дейтерия (-70, -150, -200); для кислорода-18 (-10, -20, -40); исходный изотопный состав испаряющейся воды  $\delta_L^0$ , ‰ отн. SMOW: для дейтерия (0, -50, -100); для кислорода-18 (0, -15, -10); изотопный состав воды притока для модели с постоянным уровнем  $\delta_L$ , ‰ отн. SMOW: для дейтерия (0, -50, -100); для кислорода-18 (0, -5, -10); активность воды в растворе в каждом случае испарения,  $x$  (1; 0,75; 0,33); коэффициенты кинетического фракционирования ( $k_D = 1,009$ ,  $\frac{k}{k_{O^{18}}} = 1,016$ ) [18].

Выбранные значения параметров  $h$ ,  $t$ ,  $\delta_L^0$  охватывают разумный диапазон их изменения в природе, проверенный многочисленными метеорологическими и изотопными наблюдениями. Экспериментальные же данные по изотопному составу атмосферных паров не столь многочисленны. Принятые в расчетах значения характеризуют диапазон, установленный по имеющимся к настоящему времени опубликованным данным, представленным в табл. 1. При расчетах допускалось, что выпадающие соли не влияют на изотопный состав воды, т.е. разделение в системе вода–минерал отсутствует.

В результате модельных расчетов было получено около 100 кривых распределений изотопного состава водорода и кислорода в испаряющейся морской воде по каждой из моделей. Некоторые из них представлены на рис. 2. Анализ полученных кривых показывает, что в отличие от растворов начальной стадии выпадения солей (где наблюдается обогащение воды дейтерием и кислородом-18 до некоторого предельного значения,

Таблица 1

## Изотопный состав атмосферных паров для некоторых районов Земли

Район	Влажность воздуха, отн. %	Температура воздуха, °C	Изотопный состав пара		Авторы (источник)
			$\delta_{AD}$ , ‰	$\delta_{A^{18}O}$ , ‰	
Швейцария	72	20	-102 ÷ -193	-14 ÷ -26	[21]
ФРГ			-100 ÷ 220		[4]
Турция	56	20	-99 - 99,8*	-14*	[17]
Западная Африка (пустыня Сахара)	25	20	-180*	-37*	[20]
Центральная Африка, оз. Чад	49 - 80	23	-94 ÷ 97	-14,9 ÷ 13,6	[22]
Эфиопия	50	28 - 30	-90 ÷ -100*	-15	[24]
Багамские острова	50 - 78	23 - 28,5		-17 ÷ -15,5	[25]
Калифорния	75	23 - 29	-86	-12	[11]
Средиземное море				-11,2	
Красное море				-9,8	
Аденский залив				-9,7	
Тихий океан (5 - 30°N)	58 - 100		-90 ÷ 73	-14,0 ÷ -10,8	[14]
Атлантический океан (~ 20° N)				-11,2 ÷ 9,8	

\* Величины, рассчитанные на основании изотопных и гидрологических данных указанной работы.

определяемого величинами влажности и изотопного состава атмосферного пара), в случае высококонцентрированных рассолов с активностью воды 0,33, соответствующей, в грубом приближении, стадии выпадения солей магния, имеет место уменьшение содержания тяжелых изотопов в остающейся воде. Вычисленные экстремальные значения обогащения и обеднения равны: для дейтерия (+205,2 ÷ -145,6 ‰) и для кислорода-18 (+50,09 ÷ -32,26 ‰). На рис. 2 наглядно видно, что роль природных факторов в формировании изотопного состава испаряющейся морской воды не одинакова (Это иллюстрируется скачкообразным изменением кривой при изменении одного из параметров).

На основе расчетных кривых распределений была проведена оценка среднего изотопного состава формирующихся рассолов при допущении, что количество седиментационных вод пропорционально количеству осаждающихся солей. Так, при средней морской солености в 35 г/л и нормальном солевом составе морской воды [6] на область сокращения объема до 12% от исходного приходится около 2,5% выпадающих солей; при изменении объема от 12 до 3% осаждаются приблизительно 82% всех солей, а на область преимущественного выпадения магниевых солей (от 3 до 0,1%) приходится 15% солевого содержания морской воды. Результаты расчетов среднего изотопного состава рассолов, образующихся при испарении по двум моделям, представлены в табл. 2 и 3.

Для того, чтобы оценить степень влияния различных факторов на изотопный состав формирующихся рассолов, на основании данных таблиц путем вычисления средних коэффициентов на единицу изменения параметра были определены средние величины изменений  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  в рассолах с изменением параметра в диапазоне, принятом для расчетов. Результаты такой оценки приведены в табл. 4 и свидетельствуют, что в рамках расчетных моделей влажность и изотопный состав пара являются главными факторами, контролирующими изотопный состав седиментационных вод солеродных бассейнов.

Расчетные данные табл. 2 и 3 показывают, что теоретически возможно образование рассолов с очень широким диапазоном содержания дейтерия и кислорода-18, вплоть до рассолов со значительно облегченным изотопным составом по сравнению с морской водой:  $\delta D$  от +164,6 до  $-132,1\text{‰}$ ;  $\delta^{18}O$  от +41,09 до  $-27,97\text{‰}$ .

По условиям модельных расчетов; проведенных при полном переборе сочетаний природных параметров, указанный диапазон охватывает все возможные случаи образования рассолов, включая искусственное получение рассолов в природной или лабораторной обстановке. Однако геологическое значение имеют только те солеродные бассейны, которые могут образовывать достаточно крупные соляные отложения и связанные с ними маточные рассолы. В реальной же среде образование солей в больших масштабах как во временном, так и в пространственном отношении происходит не при любых, а только при определенных сочетаниях природных параметров.

При высокой относительной влажности (70–80%) величина осадков, как правило, превышает испарение. В этом случае не может происходить долговременного отложения солей. Очень низкие значения влажности характерны для районов, удаленных от источников влаги, где при большой испаряемости фактическая величина испарения невелика. Это, в свою очередь, исключает возможность образования крупных солеродных бассейнов при низких влажностях. Например, для внутриконтинентальных площадей с аридным климатом (типа Сахары), имеющих в течение круглого года относительную влажность ниже 40%, характерны небольшие, периодически пересыхающие озера. Один из самых крупных современных бассейнов солеобразования, залив Кара-Богаз-Гол имеет среднегодовую относительную влажность 50–60%.

Чем выше температура, тем больше скорость испарения. Но вблизи источников атмосферной влаги создается повышенная влажность, которая, в свою очередь, ограничивает рост температуры. Например, в низкоширотных районах при влажности выше 50% температура воздуха редко превышает 30°С.

Атмосферные пары в районах, прилегающих к крупным водоемам, имеют относительно высокие концентрации тяжелых изотопов (см. табл. 1), в пределе приближающиеся к равновесным с морской водой.

Существование в природе солеродных бассейнов с постоянным уровнем, у которых баланс воды поддерживает активность раствора примерно 0,33, в настоящее время неизвестно и очень маловероятно в прошлом.

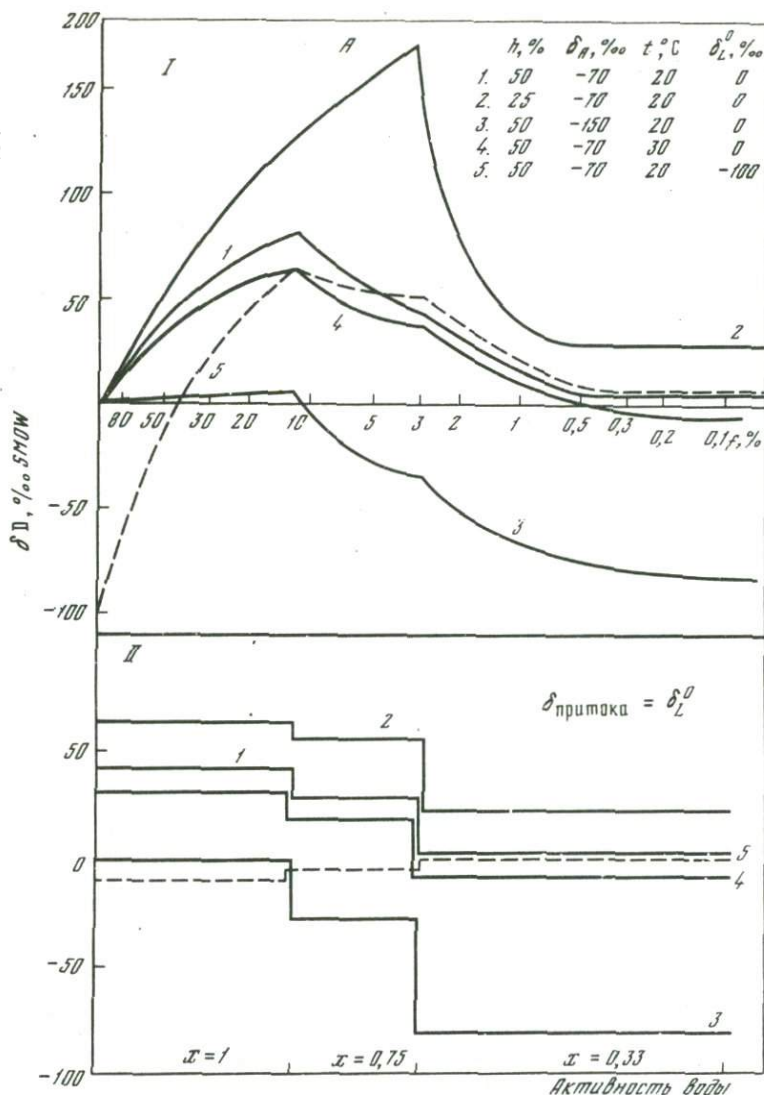
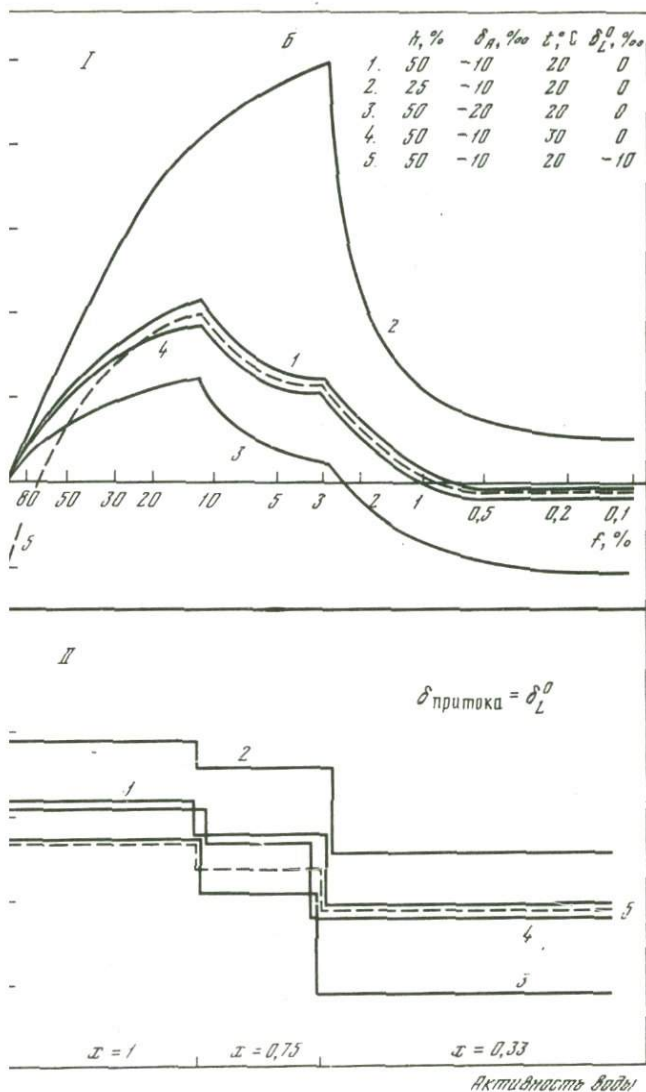


Рис. 2. Изотопный состав водорода (А) и кислорода (Б) испаряющейся морской воды с изменением условий испарения (расчетные кривые)

Модели: I – с исчерпыванием; II – с постоянным уровнем

Специфичность климатических условий образования мощных солеродных бассейнов, а также отличие их водного режима от расчетных предельных моделей испарения накладывают ограничения на допустимые диапазоны расчетных параметров:  $h \approx 40-60\%$ ,  $t = 20-30^\circ\text{C}$ ,  $\delta_A D = -80 \div -130\text{‰}$ ,  $\delta_A^{18}\text{O} = -10 \div -20\text{‰}$ , для модели с постоянным уровнем активность  $x = 1 - 0,75$ . Приведенные ограничения, в свою очередь, значи-



ращают пределы концентраций дейтерия и кислорода-18, можно ожидать в первичных ископаемых рассолах морского эния:  $\delta D = +80 \div -40\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = +22 \div -3\text{‰}$  (при  $\delta_L^0 D = 0$ ,  $\delta_L^0^{18}\text{O} = 0 \div -5\text{‰}$ ).

3 и 4 представлены результаты настоящих оценок (сплошные линии) и нанесены известные нам литературные данные по иеменным солеобразующим бассейнов и данные изотопных ана- кристаллогидратов. Последние могут служить изотопной харак-

Таблица 2

Результаты расчетов среднего изотопного состава водорода рассолов по

h, %	$\delta_A, ‰$	t <sup>o</sup> , C	$\delta_1 D^{0/00}$ (концентрация в притоке)			
			0			
			x=1	0,75	0,33	
25	-10	10	79,3	72,1	35,5	
		20	67,4	60,3	24,1	
		30	56,5	49,5	13,6	
	-150	10	57,5	43,0	-30,6	
		20	45,8	31,5	-41,3	
		30	35,2	21,0	-51,0	
		-200	10	43,8	24,8	-71,9
			20	32,3	13,5	-82,1
			30	21,8	3,2	-91,5
50	-70	10	57,7	43,4	14,6	
		20	46,1	31,9	3,5	
		30	35,4	21,4	-6,8	
	-150	10	14,1	-14,8	-72,6	
		20	2,9	-25,7	-82,9	
		30	-7,3	-35,6	-92,2	
	-200	10	-13,2	-51,2	-127,2	
		20	-24	-61,6	-136,8	
		30	-34	-71,2	-145,6	
	75	-70	10	36,2	14,6	
			20	24,8	3,5	
			30	14,3	-6,8	
-150		10	-29,3	-72,7		
		20	-40,0	-82,9		
		30	-49,7	-92,2		
-200		10	-70,2	-127,2		
		20	-80,4	-136,8		
		30	-89,8	-145,6		

теристикой рассолов, из которых они образовались при допущении, что величина  $a$  системы минерал-рассол близка к единице и что изотопный состав кристаллизационных вод не изменялся вторичными процессами. Штриховкой отмечены наиболее распространенные на земном шаре концентрации тяжелых изотопов в атмосферных водах ( $\delta D = -300 \div -50 ‰$ ;  $\delta^{18}O = -30 \div -50 ‰$ ) [16, 5, 7]. Известные по экспериментальным данным крайние значения этих вариаций:  $\delta D$  до  $-400 ‰$  и  $\delta^{18}O$  до  $-40 ‰$

двум моделям испарения А. Модель I с постоянным уровнем

$\delta_I D, \text{‰}$ (концентрация в притоке)					
-50			-100		
$x = 1$	0,75	0,33	$x = 1$	0,75	0,33
27,5	25,0	11,9	-13,3	-11,4	-1,3
5,9	-3,8	-53,6	-34,9	-40,2	-56,8
-7,6	-21,8	-94,5	-48,4	-58,2	-107,7
19,8	14,7		-7,4		-8,5
-23,4	-42,9		-50,6		-61,1
-50,4	-78,9		-77,6		-97
12	4,4		-1,5		4,4
-52,7	-82		-66,3		-82
-93,2	-136		-106,8		-136

(снега и льды Антарктиды [5]) и соответственно до +50, +50/00 (атмосферные осадки Центральной Африки, подвергающиеся испарению при выпадении [9]) — отброшены как климатические крайности.

Большинство экспериментальных данных попадает в пределы рассчитанных диапазонов концентраций дейтерия и кислорода-18 для рассолов крупномасштабного солеобразования морского типа.

Таблица 2 (окончание)

## Б. Модель II с истощением

h, %	$\delta_A, ‰$	t °C	$\delta_L^0 D, ‰$ (исходная концентрация)		
			0	-50	-100
25	-70	10	164,6		
		20	137,8	115,0	92,0
		30	114,6		
	-150	10	103,2		
		20	79,3	56,4	33,5
		30	59,9		
	-200	10	68,0		
		20	42,7	19,8	-3,0
		30	20,8		
-70	10	70,7			
	20	59,3	55,3	47,2	
	30	43,0			
50	-150	10	-1,6		
		20	-24,7	-28,7	-28,7
		30	-39,9		
	-200	10	-59,4		
		20	-77,9	-81,3	-85,4
		30	-91,6		
75	-70	10	31,7		
		20	7,0	18	17,7
		30	7,0		
	-150	10	-56,1		
		20	-79,2	-68,0	-69,2
		30	-78,6		
-200	10	-110,9			
	20	-133,0	-122,8	-123,5	
	30	-132,1			

За пределы расчетных концентраций дейтерия в рассолах морского генезиса выходят современные рассолы небольших внутриконтинентальных озер Сахары [20], Прикаспия (оз. Индер) [1], США (оз. Сёрлс) [11], образующиеся при испарении метеорных вод. Современное солеобразование в них не идет дальше галита и носит временный характер, сопровождаясь размывом с каждым паводком. Поэтому эти озера не могут быть праобразами солеродных бассейнов, давших мощные по глубине и простираию отложения ископаемых солей типа кембрийской соленос-

ной толщи Сибирской платформы или соленосных отложений неогенового возраста в Предкарпаты.

Обращает на себя внимание очень низкое содержание дейтерия в кристаллизационной воде гипсов из пермских отложений Соликамска [5, 1]. Причина этого, однако, состоит в легкости изотопного обмена кристаллизационной воды минерала с вторичными метеорными водами.

Одновременно высокие концентрации  $^{18}\text{O}$  в кристаллизационной воде гипса [5], по-видимому, также объясняются повышенной скоростью изотопного обмена при высоких температурах [26, 29]. Только в этом случае обмен происходит между сульфатным кислородом и кислородом кристаллизационной воды, поскольку отбор пробы гипсовой воды для изотопного анализа проводится при температурах порядка  $300^\circ\text{C}$ .

Таким образом, об изотопном составе седиментационных вод бассейна солеобразования следует скорее судить по кислороду гипса, чем по водороду кристаллизационной воды.

В целом хорошее соответствие модельных оценок с генезисом рассолов современных солеродных бассейнов подтверждает правильность принятых ограничений для условий образования седиментационно-морских ископаемых рассолов. Отличие вариаций концентраций дейтерия и кислорода-18 в последних (расчетные данные) от диапазона  $\delta\text{D}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в метеорных водах (экспериментальные данные) позволяет различать в составе ископаемых рассолов долю вторичных метеорных вод и, следовательно, различать возможно одинаковые по составу солей рассолы морского происхождения и рассолы выщелачивания под действием инфильтрационных вод. При этом следует иметь в виду, что наиболее надежным генетическим показателем является дейтерий рассолов, так как изотопный состав кислорода подвержен изменениям вследствие изотопного обмена с кислородом пород.

Для примера можно рассмотреть вопрос о происхождении ископаемых рассолов Иркутского амфитеатра, Калифорнийского залива и Красного моря.

В ископаемых кембрийских рассолах Иркутского амфитеатра по данным масс-спектрометрических измерений [5] установлены колебания в содержании дейтерия от  $-167,7$  до  $-23,4\text{‰}$ . Авторы работы [5], интерпретируя результаты изотопных анализов Иркутских рассолов с позиций их химического состава и общей минерализации, подразделяют рассолы на две группы:

1 – преимущественно седиментационные хлор-кальциевые с минерализацией  $399 - 535$  г/л и с  $\delta\text{D}$  от  $-23,4$  до  $-70,2\text{‰}$ ;

2 – рассолы выщелачивания хлоридно-натриевого состава с минерализацией от  $51$  до  $317$  г/л и с  $\delta\text{D}$  от  $-168$  до  $-75,3\text{‰}$ .

Изучение Иркутских рассолов с помощью гидрохимических показателей, в частности по величине хлор-бромного коэффициента, проведенное М.Г. Валяшко с сотрудниками [2], в целом не противоречит выводам, сделанным на основе масс-спектрометрических данных. Первая группа рассолов характеризуется в основном коэффициентами  $\text{Cl}/\text{Br}$  гораздо ниже  $300$ , а вторая – повышенными значениями. Это означает, что рассолы первой группы являются производными морской воды, а рассолы

Таблица 3

Результаты расчетов среднего изотопного состава кислорода рассолов по  
А. Модель I с постоянным уровнем

h, %	$\delta_A, ‰$	$\delta_I^0 \text{O}^{18}, ‰$ (концентрация в притоке)		
		0		
		x = 1	0,75	0,33
25	-10	20,60	18,41	7,26
		18,79	16,60	5,47
		17,98	15,79	4,69
	-20	18,08	15,04	-0,40
		16,26	13,24	-2,18
		15,46	12,43	-2,97
50	-40	13,02	8,30	-15,72
		11,22	6,51	-17,47
		10,42	5,71	-18,25
	-10	14,03	9,65	0,89
		12,23	7,85	-0,89
		11,43	7,06	-1,68
75	-20	8,98	2,91	-9,22
		7,18	1,13	-10,98
		6,38	0,33	-11,77
	-40	-1,13	-10,57	-29,44
		-2,91	-12,33	-31,17
		-3,70	-13,11	-31,94
75	-10	7,46	0,89	
		5,67	-0,89	
		4,87	-1,68	
	-20	-0,12	-9,22	
		-1,90	-10,98	
		-2,69	-11,77	
-40	-15,29	-29,44		
	-17,04	-31,17		
		-17,82	-31,94	

второй группы, залегающие в основном в отложениях надсоленосной и верхней части соленосной толщ пород, относятся к рассолам выщелачивания метеорными водами или смешанного метеорно-морского происхождения [3].

Геотермальные рассолы "Saltion Sea" с температурой до 340°С и соленостью порядка 350 г/л обнаружены в осадочных породах Сэлтомской

$\delta_I^{18}O$ , ‰ (концентрация в притоке)						
-5			-10			
$x = 1$	0,75	0,33	$x = 1$	0,75	0,33	
14,74	12,98	4,03	10,90	9,56	2,73	
12,22	9,62	-3,62	8,37	6,20	-4,86	
7,17	2,89	-3,32	3,32	-0,52	-20,14	
9,46	5,95		6,90	4,24		
4,42	-0,78		1,86	-24,9		
-5,67	-14,23		-8,23	-15,94		
4,18	-1,09		2,9	-1,09		
-3,38	-1,18		-4,66	-11,18		
-18,50	-31,36		-19,80	-31,36		

котловины у берегов Калифорнийского залива на глубине около 1400 м.

Рассолы Красного моря находятся во впадинах морского дна на глубинах больше 1800 м и имеют температуру 56°C и соленость 310 г/д при температуре и солености воды соответственно 22°C и 38 г/д.

Таблица 3 (окончание)

## Б. Модель II с исчерпыванием

h, %	$\delta_A, ‰$	t, °C	$\delta_L^0 \text{ } ^{18}\text{O}, ‰$ (исходная концентрация)		
			0	-5	-10
		10	41,09		
	-10	20	37,11	34,68	32,73
		30	34,44		
		10	34,40		
25	-20	20	30,01	28,03	26,14
		30	27,77		
		10	21,03		
	-40	20	16,62	14,73	12,84
		30	14,44		
		10	17,62		
	-10	20	14,46	14,09	13,76
		30	12,81		
		10	8,01		
50	-20	20	4,81	4,49	4,17
		30	3,23		
		10	-11,24		
	-40	20	-14,57	-14,66	-17,71
		30	-15,64		
		10	5,64		
	-10	20	3,28	7,34	7,28
		30	2,10		
		10	5,64		
75	-20	20	-6,74	-2,73	-2,78
		30	-7,92		
		10	-28,40		
	-40	20	-26,82	-22,90	-22,93
		30	-27,97		

Детальная интерпретация изотопных данных в сочетании с гидрохимическими и геологическими показателями привела Крейга [12, 13] к следующему заключению относительно происхождения обоих рассолов. Рассолы "Salton Sea" являются результатом выщелачивания осадочных пород метеорными водами местных осадков, проникающих в геотермальный резервуар. Рассолы Красного моря происходят из морской

Таблица 4

Роль природных параметров в формировании изотопного состава рассолов

Параметр	Расчетный диапазон	Среднее изменение состава рассола с изменением параметра в расчетном диапазоне, ‰			
		Модель I (с постоянным уровнем)		Модель II (с истощением)	
		$\delta D$	$\delta^{18}O$	$\delta D$	$\delta^{18}O$
$h, \%$	25–75	88	22	148	38
$\delta_A^D, \text{‰}$	-70 ÷ -200	86	20	123	27
$\delta_A^{18}O, \text{‰}$	-10 ÷ -40				
$t, \text{°C}$	10–30	21	2,6	34	5
$\delta_L^D, \text{‰}$	0 ÷ -100	32	3,2	37	18
$\delta_L^{18}O, \text{‰}$	0 ÷ -10				

воды, попадающей в пласт, содержащий мощные залежи эвапоритов, и вытекающей в углубления на дне моря.

Изотопные данные ископаемых рассолов, перенесенные на диаграмму  $\delta D$  – соленость с выделенными границами расчетных оценок (рис. 5), показывают, что метеорное происхождение одних и морское других идентифицируется и по нашим теоретическим оценкам. При этом видно, что величина минерализации в общем случае не является критерием генезиса рассолов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что если учитывать основные известные механизмы формирования изотопного состава при испарении воды в природной среде (обмен с атмосферным паром, неравновесность процесса, изменение солёности воды), то диапазон изменения в изотопном составе водорода и кислорода рассолов оказывается весьма широким. Теоретически при различных сочетаниях природных параметров, возможно образование рассолов с концентрациями D и  $^{18}O$  от +165 до -130‰ и от +40 до -28‰ соответственно.

Роль отдельных параметров окружающей среды в формировании изотопного состава рассолов неодинакова. Как показала усредненная оценка, наибольшее значение имеют влажность и изотопный состав атмосферного пара.

Ограниченность климатических условий образования крупных солеродных бассейнов в реальной среде сужает диапазон концентраций дейтерия и кислорода-18, которые можно ожидать в природных рассолах морского происхождения: до +80 ÷ -40‰ для  $\delta D$  и +22 ÷ -3‰ для  $\delta^{18}O$ . Отличие указанного диапазона от вариаций  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  в метеорных водах указывает на возможность использования изотопных данных при оценке генезиса ископаемых рассолов.

Сравнение расчетных изотопных данных с наблюдаемыми экспериментально в современных солеродных бассейнах и ископаемых рассолах не противоречит сделанным выводам.

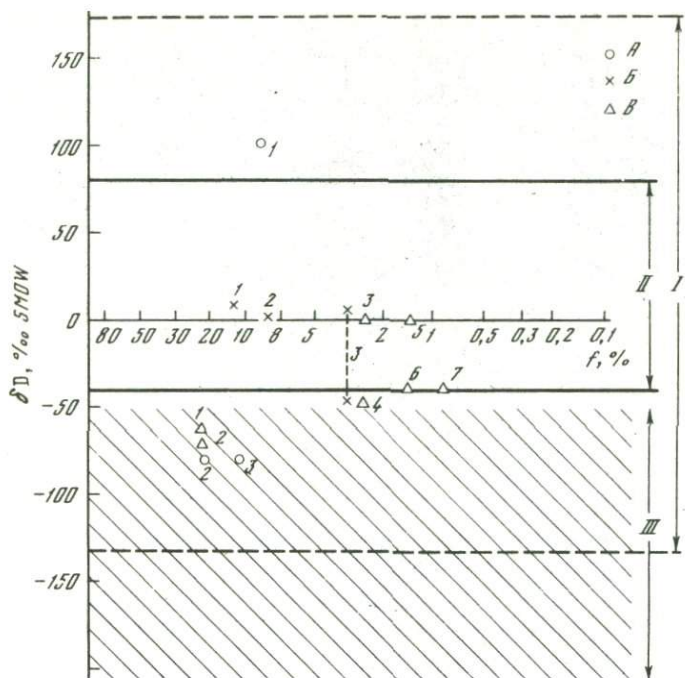


Рис. 3

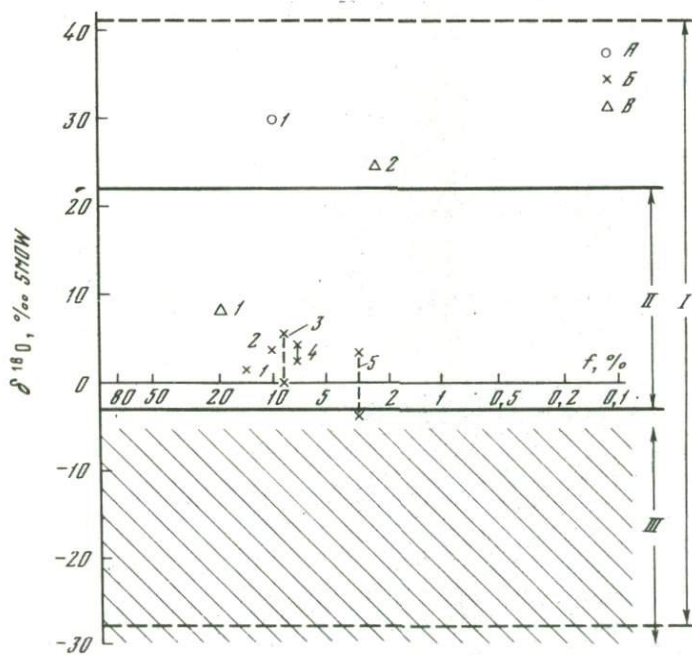


Рис. 4

ние расчетных и экспериментальных концентраций дейтерия в природ

чески допустимые вариации  $\delta D$  в природных рассолах, полученные переборе возможных сочетаний природных параметров; II – расчет  $\delta D$  в рассолах, полученные для ограниченных условий крупномасштабного солеобразования; III – усредненный диапазон вариаций  $\delta D$  в атмосферах земного шара. Экспериментально измеренные концентрации дейтерия солеродных озер (I – озера пустыни Сахары [20], 2 – озеро Серлс 3 – озеро Индер (Казахстан) [1]); B – морские рассолы (I – Красного – Мертвого моря [28], 3 – залива Кара-Богаз-Гол [5]); B – воды гидратов (I-2 – гипсы [5, 1], 3-4 – карналит [1, 27], 5 – мирабилит [1], 7 – бишофит [5])

ление расчетных и экспериментальных концентраций кислорода-18 в рассолах

же, что на рис. 3. Экспериментально измеренные концентрации кислорода солеродных озер (I – озера пустыни Сахары [20]); B – морские рассолы (I – Красное море [12], 2 – Мертвое море [16], 3-4 – промышленные рассолы Калифорнии и Западной Индианы [25], 5 – залив Кара-Богаз-Гол); B – воды кристаллогидратов (I – гипс [5], 2 – карналит [27])

состав водорода и минерализация ископаемых рассолов в сравнении с оценками

диапазон  $\delta D$  в ископаемых рассолах седиментационного происхождения – диапазон  $\delta D$  в атмосферных осадках морского происхождения: a – рассолы Красного моря, б – рассолы амфитеатра хлор-кальциевого состава. Рассолы выщелачивания подтечных вод: в – рассолы геотермальной площади Салтон-Си, г – рассолы амфитеатра хлоридно-натриевого состава

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Борщевский Ю.А., Христианов В.К.* Изотопный состав кристаллизационной воды соляных минералов. — *Геохимия*, 1965, № 7.
2. *Валышко М.Г., Поливанова А.И., Жеребцова И.К., Меттих Б.И., Власова Н.К.* Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М., "Наука", 1965.
3. *Виноградов А.П.* О хлор-бромном коэффициенте подземных вод. — Докл. АН СССР, 1944, т. 44, № 2.
4. *Гат Я., Гонфиатини Р., Тонджори Е.* Взаимосвязь атмосферных и поверхностных вод. Изучение испарения с поверхности озер. — В кн.: Справочное руководство по применению ядерных методов в гидрологии и гидрогеологии. М., "Недра", 1971.
5. Дейтерий и кислород-18 в подземных водах. М., "Недра", 1973.
6. *Лазаренко Е.К.* Курс минералогии. М., "Высшая школа", 1971.
7. *Малюк Г.А., Ветштейн В.Е., Рычков А.М.* Содержание дейтерия и кислорода-18 в сезонных и годовых осадках, выпадающих на территории Украинской и Молдавской ССР. — Докл. АН СССР, 1974, т. 127, № 3.
8. *Никольский Б.П.* Справочник химика, т. 3. М.—Л. "Химия", 1964.
9. *Поливанова А.И.* Об изотопном составе подземных рассолов как показателе их происхождения. — *Геохимия*, 1970 № 7.
10. *Соифер В.Н., Власова Л.С., Нечаев Е.В.* Основные результаты применения метода изотопных индикаторов в ... ледованиях процессов диффузионного водообмена в пористых средах и разделения изотопов водорода при испарении насыщенных растворов. — В кн.: Ядерная геофизика. М., Атомиздат, 1972.
11. *Craig H.* Isotopic variations in meteoric waters. — *Science*, 1961, v. 133.
12. *Craig H.* Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines. — *Science*, 1966, v. 154.
13. *Craig H.* Geochemistry and origin of the Red Sea brines. — In: Hot brines and recent heavy metal deposits in Red Sea. N.Y., 1969.
14. *Craig H., Gordon L.* Deuterium and oxygen-18 in the ocean and marine atmosphere. — In: Stable isotope in oceanographic studies and paleotemperatures. Consiglio nazionale della ricerche. Lab. Geol. Nucl., Pisa, 1965.
15. *Craig H., Gordon L., Horibe G.* Isotopic exchange effects in the evaporation of water. — *Geophys. Res. Lett.*, 1963, v. 68.
16. *Dansgaard W.* Stable isotopes in precipitations. — *Tellus*, 1964, v. 19.
17. *Dincer T.* The use of oxygen-18 and deuterium concentrations in the water balance of lakes. — *Water Resour. Res.*, 1968, v. 4, N 6.
18. *Ehhalt D., Knott K.* Kinetische Isotopentrennung bei der Verdampfung von Wasser. — *Tellus*, 1965, v. 17, N 3.
19. *Ehhalt D., Knott K., Nagel J.E., Vogel J.C.* Deuterium and oxygen-18 in rain water. — *Geophys. Res. Lett.*, 1963, v. 68, N 13.
20. *Fontes J.Ch., Gonfiantini R.* Comportement isotopique au cours de l'évaporation de deux bassins Sahariens. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1967, v. 3, N 3.
21. *Fontes J.Ch., Gonfiantini R.* Composition isotopique et origine de la vapeur d'eau atmosphérique dans la région du lac Léman. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, v. 7, N 4.
22. *Fontes J.Ch., Gonfiantini R., Roche M.A.* Deuterium et oxygen-18 dans les eaux du lac Tchad. — In: Isotope hydrology. IAEA-INIS, Vienna, 1970.
23. *Gonfiantini R.* Effetti isotopici nell' evaporazione di acque salate. — *Atti. Soc. tosk. sci. natur.*, ser. A, 1965, v. 72.

24. *Gonfiantini R., Borsi S., Ferrara G.* Isotopic composition of water from the Danakil depression (Ethiopia). – *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1973, v. 18, N 1.
25. *Lloyd R.M.* Oxygen isotope enrichment of sea water by evaporation. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1966, v. 30, N 8.
26. *Lloyd R.M.* Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system. – *J. Geophys. Res.*, 1968, v. 73, N 18.
27. *Maass I.* Contributions to the isotope geology of the elements hydrogen, carbon and oxygen. – *Isotopenpraxis*, 1962, v. 2, N 4.
28. *Mazor E., Molcho M.* Geochemical studies on the Fische Springs, Dead Sea Basin. – *J. Hydrol.*, 1972, v. 15, N 1.
29. *Rankama K.* Progress in isotope geology. New York – London, Intersci. Publ., 1963.
30. *Stewart M.K., Friedman Ir.* Deuterium fractionation between aqueous salt solutions and water vapor. – *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1973, v. 54, N 4.

## ПРОЦЕССЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА ВОДЫ ПРИ ЕЕ ДВИЖЕНИИ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

В итоге более чем 40-летнего изучения изотопного состава природных вод было установлено и стало общепринятым, что основные природные процессы фракционирования изотопов водорода и кислорода вод поверхностной части гидрологического цикла — это широко распространенные процессы испарения и конденсации в природе, затрагивающие одновременно всю молекулу воды. Они являются причиной коррелятивных зависимостей и широких вариаций изотопного состава водорода и кислорода в поверхностных водах: от  $-400$  до  $+50$ ‰ для  $\delta D$  и от  $-40$  до  $+5 - +8$ ‰ для  $\delta^{18}O$  (концентрации приведены относительно стандарта SMOW). К пределу указанного диапазона, с меньшими концентрациями тяжелых изотопов в воде, тяготеют атмосферные осадки, а к пределу с более высокими концентрациями — воды морей и океанов. Этот факт, установленный в результате многочисленных экспериментальных исследований и подкрепленный теоретическими разработками зарубежных и советских авторов [9, 11, 16–21], лежит в основе генетического разделения подземных пластовых вод на морские и метеорные. Однако в условиях подземного существования воды испытывают вторичные процессы изменения изотопного состава. К ним относятся химические процессы изотопного обмена воды с вмещающими породами и физико-химические процессы разделения изотопов при движении вод в пористых средах.

Влияние этих процессов на формирование изотопного состава подземных вод в целом изучено слабо. Но если механизм изотопного обмена достаточно ясен и существуют его экспериментальные количественные характеристики для целого ряда природных пар типа твердое вещество — вода, то оценка роли физико-химических процессов при движении воды в пористой среде осложняется из-за одновременного действия нескольких механизмов разделения изотопов и значительной химической и физической неоднородности природных пористых сред. Эти процессы включают в себя механизмы диффузионного, адсорбционного и электрохимического разделения изотопов.

Принципиальная основа диффузионного разделения состоит в различии скоростей диффузии изотопных разновидностей молекул воды, которые зависят только от их молекулярных весов. Отсюда относительное разделение изотопов водорода и кислорода воды, вызываемое чистым механизмом молекулярной диффузии, должно быть пропорционально относительному различию масс молекул  $HDO$  —  $H_2^{16}O$ ,  $H_2^{18}O$  —  $H_2^{16}O$  и иметь тангенс угла наклона линий в диаграмме  $\delta D$ – $\delta^{18}O$ , рав-

ный 0,5. Однако эффекты диффузионного разделения справедливы только для молекулярных потоков, условием которых является значительное превышение средней длины свободного пробега молекулы над средним размером пор. Это условие для воды в реальной природной обстановке может выполняться в какой-то мере только в микропористых глинистых пластах.

Механизм адсорбционного разделения изотопов, основанный на преимущественном адсорбировании тяжелых молекул по сравнению с легкими, действует в средах с высокой площадью поверхности, каковыми в природе являются глинистые породы. При адсорбции относительное изотопное фракционирование между системами  $H_2O-HDO$  и  $H_2O-H_2^{18}O$  зависит от таких факторов, как температура, состав адсорбента и тип связи в молекулах. Так как химические изотопные эффекты зависят от относительной разницы масс атомов, а не молекул, то эти факторы, вероятно, будут вызывать существенно большее фракционирование изотопов водорода, чем кислорода, приводя к наклону линий  $\delta D-\delta^{18}O$  с тангенсом угла, стремящимся к 8.

Механизм электрохимического разделения изотопов воды состоит в том, что в растворах солей каждый из ионов окружен сферой из водных молекул. При этом изотопный состав координированных молекул может отличаться от свободной некоординированной воды. Имеются эксперименты [20, 25, 27], которые показывают, что в растворах многих солей при температурах до  $100^\circ C$  координированная вода несколько обогащается кислородом-18. Что касается изотопов водорода, то их фракционирование в растворах более сложно. При низких температурах и ограниченных концентрациях солей дейтерий обогащает некоординированную воду. Однако в растворе  $NaCl$  выше 4N наблюдается обогащение дейтерием координированной воды [15, 26]. Разделение координированной и некоординированной воды будет происходить, если раствор продавливать через полупроницаемые перегородки (мембранные эффекты или солевая ультрафильтрация). Роль полупроницаемых перегородок в природных условиях существования соленых пластовых вод могут выполнять пласты микропористых глин. Реальная осуществимость эффекта солевой ультрафильтрации в седиментационных бассейнах проблематична и отрицается некоторыми авторами [10]. Напротив, Хитчен и Фридман [23] считают, что общее количество растворенных солей и водородно-изотопное отношение в рассолах бассейна Альберта уменьшается в среднем при движении вод попереk напластований, и предполагают возможность солевого и изотопного фракционирования в результате ультрафильтрации через глинистые барьеры.

Все три возможных механизма разделения изотопов водорода и кислорода при движении воды в пористых средах так или иначе связаны с глинистыми породами и, действуя одновременно, потенциально могут вызывать суммарный изотопный эффект, при котором должна наблюдаться корреляция между водородным и кислородным изотопным составом воды. Указанная корреляция может нарушаться под действием изотопного обмена воды с породой, поскольку в силу большей распространенности кислорода в породах этот обмен в большинстве

случаев будет затрагивать только кислородно-изотопный состав воды.

Широкая распространенность в осадочных бассейнах глинистых пород и их низкие фильтрационные характеристики обеспечивают возможность изотопного фракционирования при миграции вод в пластах. Для глинистых пород типичны проницаемости от  $10^{-1}$  до  $10^{-6}$  Д [13]. Янг и др. [29] измерили проницаемости от  $10^{-7}$  до  $10^{-7}$  Д для аргиллитов и уплотненных илов, а для глинистых сланцев, по предположению, проницаемости могут доходить до  $10^{-13}$  Д и ниже. В работе Коплена и Ханшоу [15] сообщаются данные ряда авторов о проницаемостях бентонитов и монтмориллонитов, составляющих от  $3-5 \cdot 10^{-9}$  до  $4-5 \cdot 10^{-10}$  Д, а для образцов глинистых пород от  $10^{-3}$  до  $10^{-9}$  Д. Приведенные данные показывают, что в природных условиях возможно существование глинистых пород с очень низкими проницаемостями, вплоть до  $10^{-13}$  Д, что облегчает действие таких механизмов разделения, как диффузионный и мембранный.

Можно ожидать, что эффект разделения изотопов водорода и кислорода воды под влиянием указанных механизмов в микропористых средах будет наблюдаться при движении воды поперек напластований, при фильтрации с небольшими скоростями вдоль водоносных пластов с изменяющимся литологическим составом, а также при молекулярно-диффузионных процессах смешивания вод разного изотопного состава в условиях природной пористой среды.

В разное время как в лабораторных, так и в полевых условиях предпринимались попытки оценить роль микропоровых эффектов фракционирования в формировании изотопного состава подземных вод и выделить механизм преимущественного действия в природе. Оценки такого рода на природных осадочных бассейнах подземных вод осложняются следующими факторами: 1) совместным действием трех механизмов разделения изотопов воды в глинистых породах; 2) одновременностью их проявления на фоне наиболее распространенного процесса формирования изотопного состава подземных вод, состоящего в смешении вод морского и метеорного происхождения; 3) временной и пространственной изменчивостью изотопного состава метеорных вод, которые могут быть основной причиной изменения концентраций тяжелых изотопов в подземных водах больших регионов; 4) тектонической, литологической и гидрогеологической неоднородностью осадочных бассейнов, затрудняющей однозначную интерпретацию изотопных эффектов.

Лабораторные исследования, которые могут давать точные количественные характеристики процессов разделения, обладают тем недостатком, что реальное существование условий их проведения в природной обстановке всегда проблематично.

Дегенс [19], изучая подземные воды Нубийской пустыни, обнаружил незначительное изменение изотопного состава кислорода в размере 0,9‰, которое можно было отнести за счет фракционирования при движении воды по пласту протяженностью более 1000 км с изменяющимся минералогическим составом.

Подобное же исследование было проведено В.Н. Сойфером с сотрудниками [11] на Северном Кавказе. Анализ изотопного состава водорода образцов подземных вод Горячеключевской свиты, отобранных по падению пласта на протяжении сотен метров, не показал никаких изменений в пределах точности анализа. Причиной этому могла быть как небольшая точность фотонейтронного метода (20–30‰), так и высокая скорость фильтрации, обусловленная высоким градиентом напора и хорошими фильтрационными характеристиками песчаников и аргиллитов.

Клайтон и др. [14], анализируя изотопно-водородные и кислородные данные по подземным водам четырех осадочных бассейнов Северной Америки, пришли к заключению, что основная масса пластовых солевых вод обязана своим происхождением современной инфильтрации атмосферных осадков. Граф и др. [22] провели сложную нормализацию тех же самых изотопных данных для того, чтобы исключить широтные и кислородно-обменные эффекты изменения изотопного состава подземных вод. Остаточные концентрации тяжелых изотопов для большей части проб заняли на диаграмме  $\delta D - \delta^{18}O$  область, ограниченную прямоугольником с тангенсом угла наклона, равным 3,1. Стороны прямоугольника указывали на наименьшие вариации содержания дейтерия в 22‰ и кислорода-18 в 11‰, предположительно вызванные микропоровыми процессами разделения.

Хитчен и Фридман [23] проанализировали более 100 проб воды из нефтяных и газовых месторождений Западно-Канадского осадочного бассейна. Используя сведения по динамике подземных вод бассейна, авторы проиллюстрировали на диаграмме  $\delta D$ –минерализация влияние на содержание дейтерия в пластовых водах двух механизмов: смешение морских седиментационных вод с инфильтрующимися атмосферными осадками и фракционирование изотопов в глинистых микропорах при движении вод поперек напластования. Первый механизм смешения вызывал вариации дейтерия в диапазоне 100‰, второй – в пределах 30‰.

Коплен и Ханшоу [15] провели лабораторные эксперименты по продавливанию дистиллированной воды и 0,01N раствора NaCl через уплотненный монтмориллонитовый диск толщиной 4 мм при гидравлическом градиенте в 100 бар и наблюдали уменьшение концентраций дейтерия и  $^{18}O$  в фильтрате по сравнению с остаточными растворами в размере 2,5‰ и 0,8‰ соответственно. Присутствие соли в малых концентрациях не оказывало влияния на получаемые результаты. Тангенс угла наклона для значений  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  в проанализированных пробах облегченных ультрафильтратов и утяжеленных остаточных растворов был равен 3,0–3,2, на основании чего сделан вывод о главной роли адсорбционного механизма при фракционировании в глинистой перегородке и второстепенной роли диффузионного механизма. Учитывая значительный градиент давления в эксперименте, который мог вызывать образование трещин, и малую мощность глинистого диска, наблюдаемый эффект фракционирования изотопов воды авторы оценили как минимальный в сравнении с природным.

Неполное ограниченное действие диффузионного механизма разделения изотопов в природных пористых средах отмечается не только для

жидких, но и для газовых потоков. Эксперименты Хоэринга и Мура [24] по разделению изотопов азота при прохождении газа через образец природного песчаника, насыщенного и ненасыщенного нефтью, показали, что фракционирование изотопов в газе происходит за счет совместного действия двух механизмов: адсорбционного и диффузионного. При этом поток газа в ненасыщенном песчанике имеет как молекулярный, так и вязкостный режим, что отражается на уменьшении коэффициента диффузионного фракционирования по сравнению с теоретическим для чисто молекулярного потока.

В настоящей работе проводится оценка роли микропоровых процессов разделения в формировании изотопного состава подземных вод на совершенно иной основе, чем это делалось раньше, а именно на основе гидродинамического моделирования. Поскольку движение вод под землей происходит только за счет конвективно-диффузионного или молекулярно-диффузионного переноса, то распределение изотопов в подземных водах должно в среднем отвечать указанным моделям массопереноса, максимально приспособленным к конкретным условиям реальных седиментационных бассейнов. Отклонения наблюдаемых концентраций тяжелых изотопов от теоретически предсказываемых моделью будут вызываться, как подсказывает логика, двумя причинами: 1) неполным соответствием модели природным условиям и 2) вторичными процессами разделения изотопов в пористой среде, не учитываемыми моделью. Роль и значение первой причины, присутствующей при любом моделировании, поскольку ни одна модель не может точно описать многообразие природных процессов, снижается с увеличением статистической надежности. Отнесение всех отклонений на счет второй причины является нашим допущением, которое может подтверждаться определенными закономерностями в распределении отклонений, объясняемыми вторичными процессами фракционирования изотопов в системе вода-порода, что позволит судить о величине и направленности этих процессов.

Молекулярно-диффузионный перенос в пористой среде описывается законами Фика:

$$I = -D_M^* \frac{\partial c}{\partial x}; \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D_M^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

где  $I$  — диффузионный поток;  $\frac{\partial c}{\partial x}$  — градиент концентрации в слое  $dx$ ;  $\frac{\partial c}{\partial t}$  — изменение концентрации в слое  $dx$  за единицу времени;  $D_M^*$  — коэффициент молекулярной самодиффузии воды в пористой среде.

Процесс одномерной конвективной (или фильтрационной) диффузии воды при постоянной скорости фильтрации описывается уравнением

$$I = -D_L \frac{\partial c}{\partial x} + cv,$$

а скорость изменения концентрации во времени уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x},$$

где  $D_L$  — коэффициент продольной конвективной диффузии (гидродисперсии).

Эти уравнения массопереноса имеют простые решения для целого ряда моделей начальных и граничных условий, которые наиболее полно и подробно представлены применительно к задачам гидрогеологии в работе С.И. Смирнова [10]. Расчеты по моделям требуют в первую очередь знания коэффициентов молекулярной и конвективной диффузии воды в пористой среде, которые могут меняться в очень широких пределах. Коэффициент молекулярной диффузии воды, являясь кинетическим параметром диффузионных процессов, зависит от многих факторов среды: температуры, давления, природы и концентрации растворенных веществ, структуры и природы порового пространства. Конвективная диффузия или гидродисперсия определяется теми же зависимостями, что и молекулярная диффузия, но, кроме того, зависит от величины и направления скорости фильтрации. На основании экспериментальных данных ряда исследователей выведена эмпирическая зависимость коэффициента продольной дисперсии от скорости фильтрации в виде  $D_L = 0,228\nu^{1,296}$  [10]. Однако эта зависимость справедлива только при значениях  $\nu$  не ниже  $10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с. При более низких скоростях фильтрации имеется переход от преимущественно механической дисперсии к дисперсии, вызываемой совместным действием механического и молекулярно-диффузионного рассеяния. Поэтому более справедливой следует считать зависимость общего вида

$$D_L = D_M + a\nu^n,$$

где  $D_M$  — коэффициент молекулярной диффузии в пористой среде;  $a$  и  $n$  характеризуют геометрию порового пространства.

Что касается коэффициентов молекулярной самодиффузии воды, то существуют экспериментальные работы по определению их при различных условиях в свободной среде, но почти полностью отсутствуют данные о самодиффузии воды в пористых средах. Граф и др. приводят в своей работе [22] оценку коэффициентов самодиффузии воды в свободной среде для природных диапазонов всех прочих параметров, характерных для условий пластовых вод осадочных бассейнов, а именно, для интервала температур 25–150°С, давления 1–1000 кгс/см<sup>2</sup>, минерализации от 3 г/л (пресные гидрокарбонатно-натриевые воды) до 300 г/л (рассольные хлор-кальциевые воды). По их оценке вариации коэффициентов самодиффузии воды в свободной среде в зависимости от указанных параметров составляют  $0,7-3,4 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Влияние структуры и состава пористой среды вызывает неизбежное уменьшение скорости диффузионных процессов, что находит свое отражение в эм-

пирической формуле, выведенной в результате экспериментальных исследований [13]:

$$D_M = \chi n_0 \eta_M D_M^0,$$

где  $D_M^0$  — коэффициент молекулярной диффузии в свободной среде;  $\chi$  — параметр, характеризующий извилистость путей фильтрации в пористой среде;  $n_0$  — активная пористость;  $\eta_M$  — коэффициент, учитывающий торможение процесса диффузии за счет структурирования жидкости в пристенных слоях.

Порядок изменения этих параметров для реальных пористых сред песчано-глинистого состава, по данным ряда авторов [13], составляет:  $n_0$  — от 0,2 до 0,004,  $\chi$  — от 0,7 до 0,25 (для несцементированных и сцементированных пород),  $\eta_M$  — от 1 до 0,2 (для песчаных и глинистых пород). Учет параметров, характеризующих структуру и состав пористых сред, изменяет вышеприведенный диапазон коэффициентов молекулярной диффузии воды до  $7 \cdot 10^{-10}$  —  $4,7 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с.

Приведенная оценка носит чисто ориентировочный характер и служит для иллюстрации того, что на диффузию воды решающее влияние оказывает среда ее пребывания. Достаточно достоверные значения коэффициентов самодиффузии воды в пористой среде можно получить только экспериментально.

Нами были проведены эксперименты по определению эффективных коэффициентов самодиффузии воды в реальных пористых средах с естественным строением и составом на 16 образцах песчано-глинистых пород из Днепровско-Донецкой впадины. Суть экспериментов состояла в определении скорости перемещения двух объемов воды с начальным градиентом концентрации дейтерия около 70 ат% разделенных водонасыщенным образцом породы [6]. Полученные в результате экспериментов коэффициенты диффузии молекул H<sub>2</sub>O в водонасыщенном поровом пространстве различных пород (табл. 1) изменяются в широких пределах (от  $1,27 \cdot 10^{-9}$  до  $1,26 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с) и вполне согласуются с приведенными теоретическими оценками.

В среднем для глинистых менее проницаемых пород с активной пористостью от 0,4 до 10% коэффициент диффузии равен  $0,17 \cdot 10^{-6}$ , а значение  $1,26 \cdot 10^{-6}$  составляет верхний предел для песчаных пород с повышенной проницаемостью и активной пористостью от 20 до 23%. Эти два значения коэффициентов диффузии дейтерия были использованы нами в модельных расчетах в качестве средних диффузионных характеристик природных пористых сред. Соответствующие коэффициенты диффузии молекул H<sub>2</sub><sup>18</sup>O были приблизительно рассчитаны следующим образом. В работе Ванга [28] опубликованы данные по коэффициентам диффузии дейтерия и кислорода-18 в свободной среде в интервале температур от 0 до 45°C. Они составляют для дейтерия  $1-3,45 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с и для кислорода-18 —  $1,44-4,38 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. На основании этих данных и наших данных по коэффициентам диффузии дейтерия в породах были выведены коэффициенты пропорциональности и определены значения коэффициентов диффузии кислорода-18, равные для

Таблица 1

Результаты экспериментального определения эффективных коэффициентов самодиффузии воды в пористой среде по дейтерию

Порода	Пористость $n_0, \%$	Проницаемость, Д	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$\bar{D}_M \cdot 10^6$ , см <sup>2</sup> /с
Алевролит	23	$3 \cdot 10^{-4}$	2,03	1,26
Песчаник	20	$9,1 \cdot 10^{-4}$	2,13	0,71
То же	20	$8,35 \cdot 10^{-4}$	2,17	0,15
"	21	$1,7 \cdot 10^{-2}$	2,62	0,90
"	15	$1,9 \cdot 10^{-5}$	2,23	0,50
Аргиллит	13	$2,2 \cdot 10^{-5}$	2,10	0,51
Алевролит	11	$7,3 \cdot 10^{-7}$	2,38	0,24
То же	10	$1,3 \cdot 10^{-4}$	2,45	0,18
Песчаник	7	$3,2 \cdot 10^{-6}$	2,41	0,15
Глина	6	$1,3 \cdot 10^{-5}$	2,13	0,33
Песчаник	5	$6,66 \cdot 10^{-6}$	2,55	0,075
Аргиллит	5	$5,8 \cdot 10^{-8}$	2,45	0,004
Алевролит	3	$1,9 \cdot 10^{-5}$	2,04	0,48
Глина	2	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,72	0,01
То же	0,42	$3 \cdot 10^{-4}$	2,60	0,001
"	0,37	—	2,16	0,30

глинистых пород  $0,21 \cdot 10^{-6}$  и для песчаных пород  $1,53 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. В качестве объектов гидродинамического моделирования с целью изучения микропоровых эффектов разделения изотопов воды были выбраны два седиментационных бассейна, подземные воды которых имеют наиболее полную изотопную характеристику — Днепровско-Донецкий и Амударьинский. Изотопный состав водорода подземных вод этих бассейнов изучался авторами [3, 4] в 1965–1968 гг. с использованием фотонейтронного метода. В 1968–1975 гг. изотопный состав водорода и кислорода вод тех же бассейнов исследовался В.Е. Ветштейном с сотрудниками [1, 5] путем масс-спектрометрического анализа.

Результаты обоих изотопных исследований и их интерпретация применительно к задачам гидрогеологии в целом совпадают и указывают на смешанное метеорно-морское происхождение подземных вод данных бассейнов. При этом доля метеорной составляющей в пластовых водах бассейнов уменьшается с увеличением глубины и возраста водовмещающих отложений параллельно с возрастанием минерализации и степени метаморфизма вод. Однако для модельных расчетов нами были использованы только данные масс-спектрометрических анализов, так как они проводились с одновременным определением изотопного состава водорода и кислорода и имеют более высокую точность по сравнению с фотонейтронными данными. В работах [1, 5] опубликованы данные о концентрациях дейтерия и кислорода-18, выраженные в ‰ относительно международного стандарта SMOW с ошибкой при вероятности 95%  $\pm 5\text{‰}$  и  $\pm 0,4\text{‰}$  соответственно, для 29 образцов палеозойских вод

Днепровско-Донецкого бассейна и 22 образцов вод мезо-кайнозойских водоносных комплексов Амударьинского бассейна, отобранных на нефтяных и газовых месторождениях.

Днепровско-Донецкий артезианский бассейн представляет собой грабен, выполненный породами  $Pz-Mz-Kz$  возраста, лежащими на докембрийском кристаллическом фундаменте. Бассейн отделен с северо-востока и юго-запада от прилегающих кристаллических массивов (Воронежского и Украинского) региональными разломами. Осадочная толща средней мощностью 6000 м имеет в своем разрезе два региональных водоупора — нижнепермские карбонатно-соляно-глинистые отложения (средней мощностью 400 м) и верхнеюрские глинистые отложения (~ 200 м). Водоупоры условно делят толщу осадков на три гидродинамические зоны с разной степенью активности водообмена. В целом для Днепровско-Донецкой впадины установлена прямая гидрохимическая зональность, характеризующая изменение состава и увеличение минерализации вод с глубиной от  $HCO_3-Na$  с 2 г/л до высокометаморфизованных  $Cl-Ca$  рассолов с 200–300 г/л. По мнению большинства гидрогеологов [7], общая область питания мезозойских подземных вод находится на северо-восточном крыле впадины, а область разгрузки — в долине реки Днепра. Региональное движение вод от области питания к области разгрузки возникло не ранее конца миоцена—начала плиоцена, т.е. не более 15 млн. лет назад. В отношении условий питания и разгрузки палеозойских вод Днепровско-Донецкой впадины взгляды гидрогеологов расходятся. На основе анализа приведенных статических уровней Л.П. Швай [12] считает, что основная область питания всех водоносных горизонтов находится на северо-востоке бассейна в области Воронежского массива и Черниговского выступа. Движение вод направлено с севера и северо-запада на юг и юго-восток. Разгрузка  $Pz-Mz$  вод происходит по зонам тектонических нарушений через вышележащие отложения в реки Днепр и Самару. Л.П. Швай приводит ориентировочные данные по скорости движения подземных вод, которые составляют в отложениях  $C_1 - 0,3$  м/год,  $C_{2-3} - 0,4$  м/год,  $P - 0,7-0,8$  м/год,  $T - 1,8$  м/год.

А.Е. Бабинец [2] придерживается иного взгляда на динамику палеозойских вод бассейна. Анализируя данные по абсолютным отметкам пьезометрических уровней, автор допускает, что главные области питания сосредоточены на окраинах впадины: на юго-западном склоне Воронежского массива и на северо-восточном склоне Украинского щита. Основной сток вод направлен к центру впадины, а разгрузка соленых вод происходит из нижних частей разреза в верхние в зонах открытых структур и в пределах юго-западного борта на участке Канев—Новомосковск.

Амударьинский осадочный бассейн представляет собой синеклизу, вытянутую в субширотном направлении с юго-востока на северо-запад на расстоянии 400–600 км и заполненную отложениями мезо-кайнозойского возраста. Сложно-складчатый фундамент бассейна представлен осадочно-метаморфическими и магматическими породами палеозоя и залегает на глубинах от 2200 м до 5000 м. Фундамент расчленен несколькими глубинными разломами на профильные блоки, которые ограничива-

ют выделяемые в пределах осадочного чехла три ступени, погружающиеся с северо-востока на юго-запад. Отложения юрского возраста представлены песчано-глинистыми, карбонатными и соляно-ангидритовыми осадками. Заключенные в них подземные воды характеризуются высокой минерализацией — до 540 г/л, и в основном хлоридно-кальциево-натриевым составом с присутствием йода и брома. Большинство исследователей [8] пришли к выводу, что воды юрского водоносного комплекса в целом являются седиментационными и относятся к зоне весьма затрудненного водообмена. По данным ориентировочных расчетов Л.Е. Михайлова и В.Н. Пашковского, скорости движения подземных вод в водопроницаемых пластах юрских пород не превышают 4,3 мм/год, т.е. практически воды неподвижны [8].

Толща пород мелового возраста сложена в основном терригенно-обломочным песчано-глинистым материалом континентальных условий осадконакопления. В ее пределах выделяют несколько водоносных комплексов, характеризующихся увеличением минерализации вод пестрого химического состава от 1 до 250 г/л с ростом глубины залегания водоносных горизонтов и в сторону погружения фундамента в западном и юго-западном направлениях. Воды палеоген-неогеновых отложений формируются за счет атмосферных и поверхностных вод, а также подземного стока, поступающего со стороны гор.

Район Амударьинского бассейна характеризуется ярко выраженным аридным климатом, с резкими перепадами суточных и сезонных температур, низким количеством среднегодовых осадков (150–160 мм для большей части территории и 500–600 мм в узкой предгорной полосе) и преобладанием испарения над выпадением осадков. В связи с этим существует единое мнение гидрогеологов о том, что современная региональная область питания меловых водоносных комплексов находится на юго-востоке бассейна в отрогах Гиссаро-Зеравшанских гор, где верхне-меловые отложения выходят на поверхность, а в целом для бассейна преобладающее значение имеет вертикальная миграция вод.

По полному гидрогеологическому описанию бассейнов, приведенному в томах Гидрогеологии СССР [7, 8], были построены формализованные модели, представляющие собой схематизированные литолого-стратиграфические разрезы, отвечающие в плане примерно районам Полтавы (Днепровско-Донецкий бассейн) и Бухары (Амударьинский бассейн) (табл. 2). Данные масс-спектрометрических анализов для каждого бассейна были также усреднены по глубине в интервале 200–400 м для получения средней изотопной характеристики подземных вод в вертикальном разрезе. В итоге было получено 8 точек для модели Днепровско-Донецкой впадины и 10 точек для Амударьинского бассейна, каждая из которых представляет среднее из 2–3 анализов. Результаты усреднения изотопных данных приведены в табл. 3.

На основе созданных формальных описаний бассейнов с учетом конкретной геологической истории их развития было составлено, рассчитано и оценено несколько простых геологических моделей смешивания подземных вод разного генезиса, в первую очередь по способу молекулярно-диффузионного переноса (т.е. скорость фильтрации равна 0). При рас-

Таблица 2

## Модели Днепровско-Донецкого и Амударьинского осадочных бассейнов

Возраст отложения		Глубина залегания подошвы, м	Литологическое описание	Условия осадко-накопления
Стратиграфический	Абсолютный, к концу периода, млн. лет			
Днепровско-Донецкий бассейн				
Миоцен	15	75	Аллювиально-озерные, песчано-глинистые отложения	Континентальные
Pg	26	815	Глауконитовые пески, мергели, мел	Морские
Ст <sub>2</sub>				
Ст <sub>1</sub>	100	985	Гравийные песчано-глинистые отложения	Континентальные
I	140	1535	Глинисто-песчано-карбонатные отложения	Морские
T	190	1795	Песчано-глинистые озерно-речные отложения	Континентальные
P <sub>2</sub>		2195		
P <sub>1</sub>	265	2995	Известняки, соль, красочветные глины	Морские
C		5495	Песчано-глинистые отложения, известняки	
D	350	6995	Галогенные отложения с прослоями терригенных и карбонатных пород, вулканогенные породы	
Амударьинский бассейн				
Q-N		125	Молассовые песчано-глинистые отложения	Континентальные
Pg	26	450	Песчано-глино-мергелевая толща	Морские
Ст	65	1700	Терригенно-обломочная песчано-глинистая толща	Континентальные
I	137	3200	Соляно-ангидрито-карбонатная толща	

Таблица 3

Усреднение изотопных данных по палеозойским водам Днепровско-Донецкой впадины [5] и подземным водам Амударьинского бассейна [1]

№№ усредненных проб	Интервал усреднения и глубина усредненной пробы, м	Число анализов	Средний изотопный состав вод	
			$\delta D, \text{‰}$	$\delta^{18}O, \text{‰}$
Днепровско-Донецкая впадина				
1	4000-3600 3925	3	-10	-1,7
2	3600-3200 3163	3	-43,5	-3,2
3	3200-2800 3078	2	-26,5	-1,3
4	2800-2600 2691	3	-23	-3,2
5	2600-2400 2514	4	-9,7	-2,25
6	2400-2200 2310	8	-23	-2,85
7	2200-2000 2130	3	-21,3	-1,4
8	2000-1800 1940	8	-39	-5,85
9	200 - 0	3	-82	-10,97
Речные и атмосферные воды района			-58 + -77	-8,6 + -10,9
Амударьинский бассейн				
1	3200-3000 3193	1	-35	+5,0
2	2800-2600 2722	2	-33	+3,3
3	2600-2400 2515	3	-25	0
4	2400-2200 2338	1	-27	-0,4
5	2000-1800 1825	1	-24	-2,5
6	1400-1200 1340	2	-96	-9,5
7	1200-1000 1164	3	-88	-10,1
8	1000-800 966	1	-73	-11,4
9	800-600 815	4	-83	-9,9
10	0-200	4	-82	-10

чете моделей сначала использовались только данные по изотопии водорода, как более надежного генетического показателя.

**Амударьинский бассейн.** 1. Молекулярно-диффузионная модель изотопного разбавления морских вод, заполняющих толщу осадков юрско-палеогенового возраста, метеорными водами неоген-четвертичных отложений в течение времени с конца палеогена. Граничные и начальные условия модели принимались следующими:

$$C = C_s \text{ при } 0 < x < h, \quad \tau = 0;$$

$$C = C_0 \text{ при } x = h, \quad \tau \geq 0;$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \text{ при } x = 0 \quad \tau \geq 0,$$

где  $C_0$  — концентрация дейтерия в метеорных водах, постоянная во времени и равная  $-82\text{‰}$ ;  $C_s$  — концентрация дейтерия в морской воде принималась равной  $-25\text{‰}$  и  $0\text{‰}$ ;  $h$  — мощность отложений, воды которых подвергались разбавлению, равная 3075 м;  $\tau$  — период времени диффузионного разбавления, равный 26 млн. лет.

2. Молекулярно-диффузионная модель смешивания морских вод юрских отложений ( $h = 1700$  м) с метеорными водами, заполняющими все вышележащие осадки в течение времени с начала мела (137 млн. лет) при начальных и граничных условиях:

$$C = C_0 \text{ при } \tau = 0, \quad x > 0;$$

$$C = C_s \text{ при } \tau = 0, \quad x < 0.$$

**Днепровско-Донецкий бассейн.** 3. Молекулярно-диффузионное разбавление морских вод всех отложений ниже юрского регионального водопора мощностью 6000 м ( $C_s = 0\text{‰}$ ) за период времени 15 млн. лет, отвечающий последнему континентальному перерыву осадконакопления ( $C_0 = -75\text{‰} \delta D$ ). Условия модели те же, что у модели 1.

4. Молекулярно-диффузионное разбавление морских вод, заполняющих все осадки от фундамента до пермского регионального водопора ( $h = 4800$  м) в течение первого большого периода континентальных условий осадконакопления, равного 75 млн. лет (см. табл. 2). Условия те же, что и у модели 1.

Рассматривались два варианта модели:

а) при  $C_s = 0\text{‰}$  по дейтерию,

б) при  $C_s = -18,3\text{‰}$ ,

допуская в составе морской воды с концентрацией  $0\text{‰}/_{00}$  значительную долю метеорных вод с концентрацией  $\delta D = -75\text{‰}$ , равную 30%.

5. Утяжеление изотопного состава первично морских вод, разбавленных по предыдущей модели до средней концентрации  $\delta D = -11\text{‰}$  (вариант 4, а) и заполняющих отложения снизу-вверх до юрского регионального водопора ( $x = 0$  при глубине 985 м) за счет молекулярно-диффузионного смешивания с неразбавленной морской водой ( $C_s = 0\text{‰}$ ) в течение времени последнего периода морского осадконакопления в

верхнем мелу–палеогене, равного 85 млн. лет. При условии  $C = C_s$  при  $x = 0$ ,  $\tau \geq 0$ ;  $C = C_0$  при  $0 < x < \infty$ ,  $\tau = 0$ .

Расчет этих моделей проводился при следующих упрощающих допущениях.

1) Диффузия протекает только в одном вертикальном направлении.

2) Пористая среда изотропна, что означает отсутствие слоистости осадочной толщи. Однако одновременно рассчитывались два крайних случая диффузии: в среде с максимальной (песчанистые породы  $\bar{D}_{\text{HDO}} = 1,26 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  при пористости более 10%) и минимальной (глинистые породы  $\bar{D}_{\text{HDO}} = 0,17 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  при пористости менее 10%) диффузионной проницаемостью. Проницаемость любой слоистой системы будет находиться в указанных пределах.

3) Температура и давление в диффузионной системе принималась постоянными ( $t^\circ = 25\text{--}30^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ ат.}$ ). Но при оценке рассчитанных моделей учитывалось возможное влияние на молекулярно-диффузионный перенос геотермического градиента.

4) Физическое и физико-химическое взаимодействие воды с породой расчетными уравнениями не учитывалось и было искомой величиной.

Расчитанные модели оценивались с точки зрения наибольшего соответствия теоретических кривых распределения наблюдаемым усредненным концентрациям дейтерия в пластовых водах каждого бассейна. При оценке руководствовались принципом минимизации отклонений и соответствия форм теоретических наблюдаемым кривым распределения концентраций.

Проведенная оценка рассчитанных моделей показала, что распределение изотопов водорода в водах Амударьинского бассейна лучше всего описывается моделью смешивания морских вод юрских отложений с метеорными водами вышележащих (в основном меловых) пород (модель 2). Для Днепровско-Донецкого бассейна ни одна из рассмотренных моделей молекулярно-диффузионного переноса в неподвижной среде не могла достаточно разумно объяснить распределение концентраций дейтерия в вертикальном разрезе палеозоя. В связи с этим оставалось предположить допускаемую гидрогеологами современную инфильтрацию метеорных вод в глубокие водоносные горизонты палеозойских отложений. В соответствии с существующими взглядами на динамику подземных вод Днепровско-Донецкого осадочного бассейна была составлена новая конвективно-диффузионная геологическая модель.

6. Модель конвективно-диффузионного смешивания морских вод палеозойских отложений с метеорными водами начиная с конца миоцена ( $\tau = 15 \text{ млн.лет}$ ). Направление фильтрации возможно как по длине бассейна с северо-запада на юго-восток, так и по ширине – от бортов к центру. Граничные и начальные условия процесса одномерной фильтрации принимались следующими:

$$C(\infty, \tau) = C_s, \tau \geq 0,$$

$$C(0, \tau) = C_0, \tau \geq 0,$$

$$C(x, 0) = C_s, x \geq 0.$$

Была проведена необходимая для расчета модели 6 новая формализация бассейна в плане, представленная в табл. 4. При формализации границами бассейна считались линии региональных разломов и линия, ограничивающая бассейн с северо-запада в районе Черниговского выступа, проведенная по р. Сейм через г. Чернигов (рис. 1). В той же таблице приведены данные изотопных анализов палеозойских вод, усредненные по глубине для каждой опробованной площади.

Остановимся подробнее на решении выбранных моделей миграции подземных вод обоих бассейнов.

**Днепровско-Донецкий бассейн (модель 6).** Решение основного уравнения одномерной конвективной диффузии при указанных начальных и граничных условиях имеет вид

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \frac{x - vt}{2\sqrt{D_L \tau}}$$

где  $C$  — концентрация тяжелых изотопов в воде на расстоянии  $x$  от первоначальной границы замещения во время  $\tau$ ,  $C_s$ ,  $C_0$  — начальные концентрации изотопов в замещаемой и замещающей воде, которые принимались равными по  $\delta D$  0 и  $-75^0/00$ , по  $\delta^{18}O$  0 и  $-10,3^0/00$  соответственно;  $\tau$  — период времени с начала процесса замещения, равный 15 млн лет;  $v$  — средняя скорость движения вод;  $D_L$  — коэффициент продольной дисперсии.

Таблица 4

Формализация Днепровско-Донецкого бассейна в плане

№№ усредненных проб	Площадь отбора проб	Расстояние от границ бассейна, км		Усредненный изотопный состав палеозойских вод	
		по длине	по ширине	$\delta D$ , %	$\delta^{18}O$ , %
1	Борковская разведочная площадь Газонефтяные месторождения	32,5	10		-6,7
2	Мильковское	120	25	-39	-0,1
3	Богдановское	132,5	15		-0,6
4	Велико-Бубновское	145	7,5	-14	-2,5
5	Чижевское	180	37,5	-8,5	-1,5
6	Глинско-Розышевское	200	40	-19	-2,5
7	Ново-Троицкое	230	10	-32	-2,7
8	Качановское	260	20	-15,3	-2,3
9	Решетняковское	307,5	20	-34	-3,2
10	Лановское	365	50	-34,5	-4,1
11	Пролетарское	385	5	-23	-3,7

Примечание. Пробелы в таблице означают отсутствие данных.

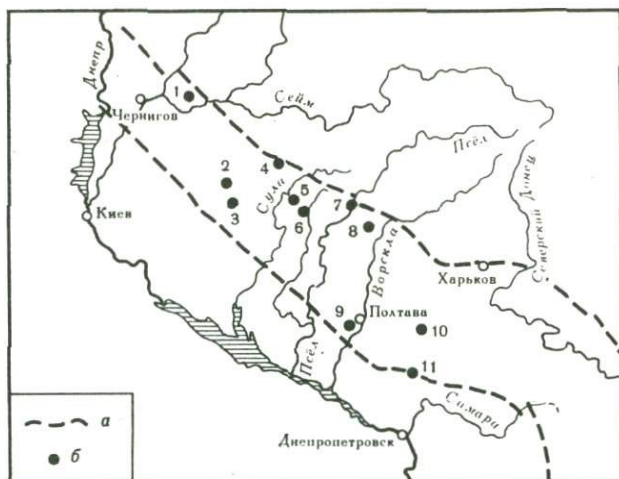


Рис. 1. План-схема Днепровско-Донецкого бассейна [5]

*a* – тектонические разломы; *б* – площади отбора палеозойских подземных вод: 1 – Борковская разведочная площадь; газо-нефтяные месторождения: 2 – Мильковское; 3 – Богдановское; 4 – Велико-Бубновское; 5 – Чижевское; 6 – Глинско-Розбышевское; 7 – Ново-Троицкое; 8 – Качановское; 9 – Решетняковское; 10 – Лановское; 11 – Пролетарское [5]

Для расчета модели требовались значения двух неизвестных величин  $v$  и  $D_L$ . Относительно скоростей движения палеозойских вод Днепровско-Донецкой впадины имеются только данные, приведенные Л.П. Шваем в работе [12], а именно 0,3 – 1,7 м/год. Однако, если принять за среднюю скорость палеозойских вод 0,4 м/год, то простой расчет ( $x = vt = 0,4 \text{ м/год} \cdot 15 \cdot 10^6 \text{ лет} = 6 \cdot 10^6 = 6000 \text{ км}$ ) показывает, что все воды в пределах впадины попадают в область конвективного сноса, т.е. должны быть промыты инфильтрующимися водами. Следовательно, они должны иметь низкие концентрации тяжелых изотопов, характерные для метеорных вод, что противоречит экспериментально наблюдаемому. Что касается коэффициентов продольной гидродисперсии, то, как отмечалось ранее, для скоростей фильтрации ниже  $10^{-2} \text{ см/с}$  эмпирическая связь между  $v$  и  $D_L$  не установлена. В виду этого, для нахождения неизвестных  $v$  и  $D_L$  нами были составлены и решены две системы уравнений конвективной диффузии. В каждой системе одно уравнение представляло концентрацию изотопов в срединной точке бассейна ( $x = 300 \text{ км}$  по длине и  $x = 53 \text{ км}$  по ширине), которая допускалась равной морской в пределах вариаций  $\pm 5\text{‰}$  для  $\delta D$  и  $\pm 0,5\text{‰}$  для  $\delta^{18}O$ . Второе уравнение системы представляло рассчитанную среднюю концентрацию изотопов в четырех тесно расположенных площадях опробования на северо-восточном борту впадины (Чижевское, Глинско-Розбышевское, Ново-Троицкое, Качановское газо-нефтяные месторождения). Среднегеометрическая точка этих площадей на плане определялась усреднением данных табл. 4 и имела координаты по длине бассейна  $x = 220$ ,

233 км, по ширине бассейна  $x = 23$  и  $25$  км соответственно по водородным и кислородным изотопным данным.

Результаты расчетов показали, что условия уравнений выполняются при следующих значениях параметров:

по $\delta D$		по $\delta^{18}O$	
$D_L, \text{см}^2/\text{с}$	$v, \text{см}/\text{с}$	$D_L, \text{см}^2/\text{с}$	$v, \text{см}/\text{с}$
по длине 0,11	$3,07 \cdot 10^{-8}$	0,098	$2,97 \cdot 10^{-8}$
по ширине 0,017	$-0,157 \cdot 10^{-8}$	0,012	$-0,05 \cdot 10^{-8}$

Так как при решении уравнений направление фильтрации роли не играет, то полученные отрицательные значения скоростей фильтрации показывают, что направление конвективного переноса противоположно системе координатных отсчетов от борта к середине. В приложении к конкретным гидрогеологическим условиям Днепровско-Донецкой впадины это означает, что наблюдаемое распределение изотопов в водах может быть объяснено только движением вод с северо-запада на юго-восток по длине бассейна и выдавливанием глубинных вод из середины бассейна к северо-восточному борту.

С помощью полученных величин  $v$  и  $D_L$  были рассчитаны теоретические кривые изменения концентраций тяжелых изотопов в водах палеозойских отложений Днепровско-Донецкой впадины по модели конвективно-диффузионного переноса (модель б) отдельно по длине и ширине бассейна. Результаты расчетов представлены на рис. 2, где нанесены также данные усредненных экспериментальных значений.

**Амударьинский артезианский бассейн (модель 2).** Решение уравнения молекулярной диффузии для указанной модели имеет вид

$$\frac{C - C_0}{C_s C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_M^* \tau}},$$

где  $C_0$  и  $C_s$  — исходные концентрации двух смешиваемых вод, соответственно равные для  $\delta D$  —  $-82$  и  $-25^0/00$ , для  $\delta^{18}O$ : а)  $-10^0/00$ ;  $-3^0/00$ ; б)  $-10^0/00$ ,  $+5^0/00$ ;  $x$  — расстояние от первоначальной границы метеорных и морских вод ( $x = 0$  при глубине 1700 м, что отвечает средней глубине залегания подошвы меловых отложений);  $\tau$  — время, прошедшее с начала процесса диффузионного смешивания, т.е. с начала отложения меловых осадков, равно 137 млн лет;  $D_M^*$  — коэффициент самодиффузии воды в пористой среде. Он принимался в расчетах равным для песчаных пород  $1,26 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  по дейтерию и  $1,58 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  по кислороду-18, а для глинистых пород соответственно  $0,17 \cdot 10^{-6}$  и  $0,21 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ . Для дейтерия брались крайние значения концентраций  $C_s$  и  $C_0$ , наблюдаемые в бассейне. Что касается концентраций  $^{18}O$ , использованных в расчетах, то, как показывает анализ изотопных данных [1], вариации  $^{18}O$  в водах юрских отложений лежат в пределах от  $-6,3$  до  $+6,1^0/00$  и в значительной степени определяются изотопным обменом с карбонатными породами, широко развитыми именно в юрской толще осадков. Поэтому расчеты проводили для двух вариантов: а) до

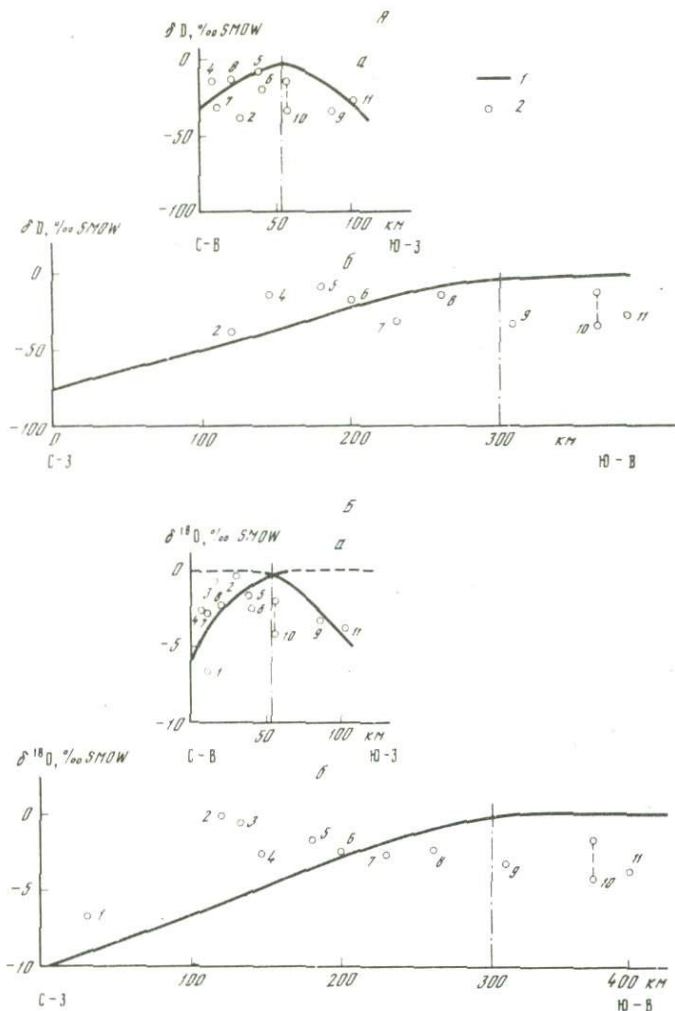


Рис. 2. Сравнение наблюдаемого распределения дейтерия (А) и кислорода-18 (В) в подземных водах палеозойских отложений Днепровско-Донецкого бассейна с распределением по модели конвективно-диффузионного смешивания морских вод с метеорными (см. в тексте модель б).

*a* — по ширине бассейна; *б* — по длине бассейна; 1 — теоретические кривые смешивания, 2 — усредненные экспериментальные данные (цифрами обозначены номера усредненных проб)

пуская, что скорость изотопного обмена кислорода меньше скорости диффузионного переноса ( $C_s = -3\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , рассчитана по  $C_s$  для дейтерия); б) допуская обратное, что скорость обмена в системе вода—карбонаты выше скорости диффузии (принятая концентрация  $C_s = +5\text{‰}$   $\delta^{18}\text{O}$  представляет среднюю из измеренных концентраций в водах с максимальных опробованных глубин 3000—3200 м). Значение концентрации

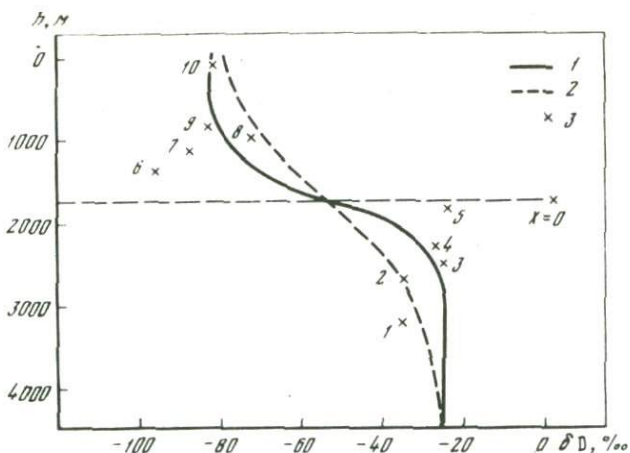


Рис. 3. Сравнение наблюдаемого распределения дейтерия в подземных водах Амударьинского бассейна с распределением по модели (см. в тексте модель 2) молекулярно-диффузионного смешивания морских вод с метеорными

1, 2 теоретические кривые смешивания в породах различной диффузионной проницаемости: 1 – в глинистых породах, 2 – в песчаных породах; 3 – усредненные экспериментальные данные

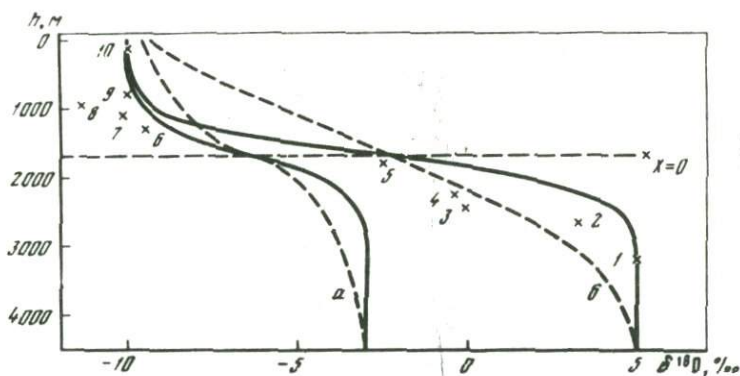


Рис. 4. Сравнение наблюдаемого распределения кислорода-18 в подземных водах Амударьинского бассейна с распределением  $\delta^{18}\text{O}$  по модели молекулярно-диффузионного смешивания морских вод с метеорными

*a* – при исходной концентрации  $\delta^{18}\text{O}$  в водах юрских отложений –  $3\text{‰}$ ; *b* – то же, при  $\delta^{18}\text{O} = +5\text{‰}$  (см. в тексте модели 2, *a* и 2, *b*). Остальные обозначения те же, что на рис. 3

$C_0 = -10\text{‰}$   $\delta^{18}\text{O}$  в обоих вариантах одинаковое и представляет среднюю концентрацию в поверхностных и верхнемеловых водах района.

Результаты расчета модели Амударьинского бассейна вместе с экспериментальными изотопными данными приведены на рис. 3, 4.

Из рис. 2–4 видно, что большая часть экспериментальных точек отклоняется от теоретических (модельных) кривых распределений концентра-

ций дейтерия и кислорода-18. Показателями того, что эти отклонения несут информацию о неучитываемых моделями микропоровых процессах разделения изотопов воды при миграции в пористых пластах, являются закономерный характер в изменении отклонений и корреляции между отклонениями по  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$ . В разрезах обоих бассейнов в направлении переноса тяжелого изотопа происходит постепенная смена положительных отклонений ( $C_{\text{эксп}} - C_{\text{теор}} = \pm \Delta$ ) на отрицательные, т.е. наблюдается утяжеление изотопного состава относительно предсказываемого моделью для вод тыльной стороны направления миграции и относительное облегчение вод переднего фронта. Такая закономерность логично объясняется процессами микропорового разделения, вызывающими отставание тяжелых изотопов, и качественно не нарушается даже если учесть влияние геотемпературных изменений на формы теоретических кривых. Например, на модели Амударьинского бассейна (рис. 3) градиент температур между нижней и верхней частью осадочной толщи, равный в среднем  $40^\circ C$ , должен приводить к асимметричному сдвигу нижнего лепестка кривых влево, а верхнего – вправо, что никак не нарушило бы общую тенденцию в изменении по разрезу.

Поскольку процессы разделения при миграции вод в пористых средах затрагивают одновременно и изотопы водорода и изотопы кислорода, то эффекты фракционирования по обоим изотопам должны находиться в корреляционной взаимосвязи. Нарушение корреляции может происходить за счет неточности моделей и под действием механизма изотопного обмена кислорода с карбонатами. Для каждой из моделей были вычислены значения  $\Delta\delta D$  и  $\Delta\delta^{18}O$  (табл. 5) и определены коэффициенты прямолинейной корреляции между ними. Последние оказались равными:

для Днепровско-Донецкого бассейна для модельного варианта конвективно-диффузионного переноса по длине впадины  $r = 0,99$ ; по ширине  $r = 0,51$ , а суммарный эффект по объединенной модели дает  $r = 0,65$ ;

для Амударьинского бассейна для варианта молекулярно-диффузионного переноса кислорода-18 без учета изотопного обмена с карбонатами (модель 2, а)  $r = 0,19$  и для варианта 2, б (изотопный обмен воды с кислородом карбонатов протекает быстрее диффузионного смешивания)  $r = 0,76$ .

Полученные коэффициенты (0,65 и 0,76) достаточно высоки, если учесть вынужденные допущения и приближения, принятые при моделировании, и свидетельствуют о наличии взаимосвязи между эффектами микропорового фракционирования двух изотопов.

Отсутствие корреляции между отклонениями изотопов для Амударьинской модели 2, а ( $r = 0,19$ ) вполне закономерно и указывает на то, что в условиях повышенных температур в глубоких водоносных пластах преимущественно карбонатного состава изотопно-кислородный состав вод в основном определяется обменом с тяжелым кислородом карбонатов, который затушевывает почти полностью изотопный эффект от действия других вторичных процессов разделения. Учет обменных процессов повышает коэффициент корреляции до 0,76 (вариант 2, б). Однако на графике 4, б рассчитанном при предположении о достижении изотопно-обмен-

Таблица 5

Расчетные значения суммарного эффекта микропорового разделения изотопов водорода и кислорода

№№ усредненных проб	Общая минерализация, г/л	Средний изотопный состав (эксп)		Концентрации, предсказываемые моделями (теор)		$\Delta = \delta_{\text{эксп}} - \delta_{\text{теор}}$	
		$\delta D, \text{‰}$	$\delta^{18}O, \text{‰}$	$\delta D, \text{‰}$	$\delta^{18}O, \text{‰}$	$\Delta \delta D$	$\Delta \delta^{18}O$
Днепроовско-Донецкий бассейн (модель 6)							
1	278,0	—	-6,7	-8,96 ÷ -3,70	—	-0,74	
2	220,9	-39	-0,1	-44,7 ÷ -15,7	-6,0 ÷ -2,13	-17,6	2,08
3	241,3	—	-0,6	—	-5,50 ÷ -3,12	—	2,52
4	265,2	-14	-2,5	-37,5 ÷ -26,6	-4,95 ÷ -3,97	12,6	1,47
5	211,7	-8,5	-1,55	-27,5 ÷ -9,9	-3,50 ÷ -1,19	1,4	1,49
6	181,1	-19	-2,5	-22,2 ÷ -8,9	-2,76 ÷ -1,05	-6,9	-1,19
7	249,7	-32	-2,7	-15,3 ÷ -24,9	-1,80 ÷ -3,67	-7,1	0,07
8	176,1	-15,3	-2,3	-9,8 ÷ -18,5	-1,10 ÷ -2,60	-2,3	-0,90
9	226,4	-34	-3,2	-4,2 ÷ -18,5	-0,40 ÷ -2,60	-15,5	-0,60
10	240,5	-34,5	-4,1	-1,3 ÷ -5,7	-0,10 ÷ -0,60	-28,8	-3,50
11	146,3	-28	-3,7	-0,8 ÷ -28,4	-0,06 ÷ -4,30	-26,8	-3,04
Амударьинский бассейн (модель 2,б)							
1	379,9	+35	5,0	-25 ÷ -30	5,00 ÷ 3,50	-5	0
2	133	-33	3,3	-25 ÷ -34	4,88 ÷ 2,14	0	0
3	110,3	-25	0	-26 ÷ -37	4,61 ÷ 1,35	1	-1,35
4	100,0	-27	-0,4	-28 ÷ -40	3,99 ÷ 0,60	1	-1,00
5	100,0	-24	-2,5	-45 ÷ -51	-0,76 ÷ -1,86	22	-0,64
6	109,0	-96	-9,5	-72 ÷ -61	-7,01 ÷ -4,31	-24	-2,49
7	11,6	-88	-10,1	-77 ÷ -65	-8,44 ÷ -5,08	-11	-1,66
8	7	-73	-11,4	-81 ÷ -68	-9,37 ÷ -6,02	0	-2,03
9	22,9	-83	-9,9	-81,4 ÷ -71	-9,71 ÷ -8,00	-1,6	0,19
10	—	-82	-10	-82 ÷ -78	-10,0 ÷ -8,72	0	0

Примечание. Прочерки в таблице отсутствие данных.

ного равновесия на глубине около 3200 м (температуры порядка 120°C), три экспериментальных точки из юрских известняков с глубин выше 2500 м (температуры ниже 100°C) слегка облегчены по  $^{18}O$  в сравнении с концентрацией, предполагаемой расчетной кривой. Представляется разумным объяснить наблюдаемые отрицательные отклонения  $\delta^{18}O$  в трех точках неполным достижением изотопного равновесия в системе вода—карбонат при температурах ниже 100°C.

Чтобы выявить участие процессов солевой ультрафильтрации в суммарном эффекте микропорового разделения изотопов были рассчитаны коэффициенты корреляции между общей минерализацией усредненных проб и  $\Delta$ -отклонениями изотопного состава. Они оказались равными 0,3 и 0,4 соответственно по дейтерию и по кислороду-18 для каждого из бассейнов. Такой результат не имеет однозначной

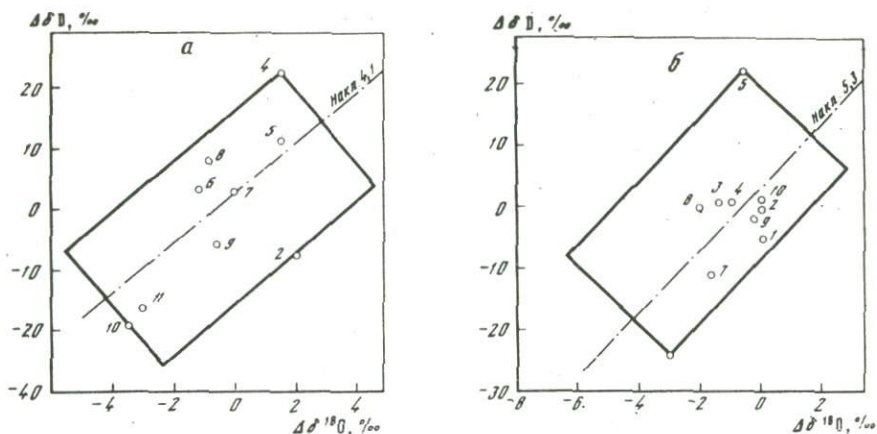


Рис. 5. Взаимосвязь  $\Delta\delta D - \Delta\delta^{18}O$  в водах палеозойских отложений Днепровско-Донецкого (а) и подземных водах Амударьинского (б) бассейнов

интерпретации. Но если допустить, в первом приближении, существование солевых эффектов, то, как показывают низкие коэффициенты корреляции, их роль в суммарном изотопном эффекте ничтожна.

Вычисленные отклонения  $\Delta\delta D$  и  $\Delta\delta^{18}O$ , нанесенные на диаграммы (рис. 5), образуют прямоугольники с наклонами 4,1 для Днепровско-Донецкого и 5,3 для Амударьинского бассейна (вариант 2, б).

Если признать правильным предположение о недостижении равновесия изотопного обмена кислорода в точках 3, 4, 5 (Амударьинский бассейн, рис. 4), то именно в этом и заключается причина более высокого наклона прямоугольника микропоровых эффектов в Амударьинском бассейне по сравнению с Днепровско-Донецким.

Если принять предельные наклоны линий  $\delta D - \delta^{18}O$  для отдельных чистых механизмов разделения путем адсорбции и диффузии равными 8 и 0,5, то наклон 4,1 для суммарного проявления микропорового фракционирования в глубоких водоносных горизонтах свидетельствует о преимущественном действии адсорбционного механизма в природных условиях.

Наклон 4,1 в сравнении с наклоном 3,1–3,2, полученным Кошленом и Ханшоу [15] в экспериментах по прохождению воды через уплотненную глину с проницаемостью  $5,5 \cdot 10^{-10}$  Д, указывает на то, что в природных осадочных толщах, в среднем с более высокой проницаемостью, роль механизма диффузионного разделения изотопов воды в региональном масштабе, по-видимому, еще меньше, чем предполагается по экспериментальным оценкам.

О роли вторичных микропоровых процессов разделения в формировании изотопного состава водорода и кислорода в пластовых водах осадочных бассейнов можно судить по следующему сопоставлению.

1. Экспериментально установленные вариации концентраций изотопов в подземных водах составляют:

	$\delta D, \text{‰}$	$\delta^{18}O, \text{‰}$
Днепровско-Донецкий бассейн	$-4 \div -84$	$+0,1 \div -11,1$
Амударьинский бассейн	$-24 \div -96$	$+5 \div -11,4$

2. Диапазоны вариаций, вызванные разделением при миграции вод в пористых средах и определенные на основе модельных гидродинамических расчетов (по меньшей стороне прямоугольников отклонений), составляют:

	$\delta D, \text{‰}$	$\delta^{18}O, \text{‰}$
Днепровско-Донецкий бассейн	17,0 (21%)	4,3 (38%)
Амударьинский бассейн	13,5 (19%)	4,4 (27%)

В скобках показаны доли от полного диапазона наблюдаемых вариаций. При этом если указанные диапазоны по дейтерию отражают только эффект микропорового фракционирования, то вариации  $\delta^{18}O$  включают в некоторой мере эффект изотопного обмена с карбонатами.

Результаты проведенной оценки показывают, что на долю микропоровых эффектов приходится около 20% всех вариаций изотопного состава подземных вод. Эту оценочную величину следует учитывать при интерпретации данных изотопного анализа глубоких пластовых вод.

## ВЫВОДЫ

Настоящее исследование представляет собой попытку рассмотреть вопрос об изменении изотопного состава подземных вод при их миграции в пористых средах на основе моделирования процессов смешения пластовых вод различного происхождения (морского и метеорного).

Расчеты показали, что наблюдаемые распределения тяжелых изотопов кислорода и водорода в подземных водах Днепровско-Донецкого и Амударьинского осадочных бассейнов не противоречат следующим представлениям о динамике пластовых вод.

В Днепровско-Донецком бассейне первично морские седиментационные воды палеозойских отложений замещаются инфильтрационными водами метеорного происхождения неоген-четвертичного возраста по способу конвективно-диффузионного переноса. Область инфильтрации находится на северо-востоке впадины, движение вод направлено по длине впадины и от центра к бортам по ширине впадины (последнее более надежно для северо-восточного крыла впадины, так как юго-западное крыло представлено малым числом изотопных данных). Скорости движения палеозойских вод не превышают  $3 \cdot 10^{-8}$  см/с ( $9,7 \cdot 10^{-3}$  м/год) по длине и  $0,16 \cdot 10^{-8}$  см/с ( $0,5 \cdot 10^{-3}$  м/год) по ширине.

В Амударьинском осадочном бассейне, расположенном в аридной зоне и имеющем весьма удаленную современную область питания верхнемеловых и палеогеновых водоносных комплексов, происходит преимущественно молекулярно-диффузионное вертикальное смешивание морских вод юрских отложений с метеорными водами вышележащих пород. Ис-

пользованные в расчетах по модели коэффициенты молекулярной диффузии дейтерия  $1,26 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с для водонасыщенных песчаных пород и  $0,17 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с для глинистых пород были определены в результате экспериментов на 16 образцах кернов, отражающих естественный состав и строение песчано-глинистых пород на больших глубинах. Соответствующие коэффициенты молекулярной диффузии  $O^{18}$   $1,58 \cdot 10^{-6}$  и  $0,21 \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с были вычислены пропорционально дейтерию на основе имеющихся литературных данных по диффузии  $O^{18}$  и дейтерия в свободной среде.

Результаты моделирования показали, что предсказываемые теорией механизмы разделения изотопов воды при движении в пористых средах имеют место в природных условиях пластовых вод артезианских бассейнов, вызывая изменения в изотопном составе вод в пределах 20<sup>0</sup>/оо по дейтерию и 4<sup>0</sup>/оо по кислороду-18, что составляет примерно 1/5 и 1/3 часть всех наблюдаемых вариаций. Хотя указанные диапазоны изменений концентраций изотопов, обусловленные эффектами микропорового фракционирования, согласуются с результатами оценок, проведенных рядом авторов [22, 23] совершенно иными методами, диапазон вариаций  $O^{18}$  следует считать завышенным, так как есть основания предполагать, что изотопный обмен кислорода между водой и карбонатами протекает медленно и не достигает равновесия при температурах ниже 100°С даже в геологических масштабах времени.

Из ряда возможных механизмов, вызывающих суммарный эффект микропорового фракционирования, как следует из результатов данной работы, главная роль принадлежит адсорбции. По соотношению между наклонами линии отклонений  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  и предполагаемых линий "чистых" механизмов разделения с некоторой долей условности можно сказать, что на адсорбционный механизм приходится около 80% всех изменений в изотопном составе подземных вод, возникающих под влиянием пористых сред.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев Ф.А., Ветштейн Б.Е., Малюк Г.А. Изотопный состав водорода и кислорода подземных вод Амударьинского нефтегазоносного бассейна как критерий их генезиса и динамики. – В кн.: Ядерная геофизика. М., ОНТИ ВНИИЯГГ, 1974.
2. Бабинец А.Е. Подземные воды юго-запада Русской платформы. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
3. Брезгунов В.С., Власова Л.С., Сойфер В.Н. Изотопный состав водорода подземных вод и нефтей в связи с их происхождением – Геохимия, 1968, № 1.
4. Брезгунов В.С., Власова Л.С., Гаврилов Е.Я., Сойфер В.Н., Теплинский Г.И., Танеев Р.Н. Использование стабильных изотопов кислорода и аргона для изучения условий водообмена в Амударьинском нефтегазоносном бассейне. – Геология нефти и газа. 1972, № 2.
5. Ветштейн В.Е., Гуцало Л.К., Малюк Г.А., Мирошниченко А.Г. К вопросу происхождения подземных вод осадочной толщи Днепровско-Донецкой нефтегазоносной провинции по данным изотопного состава кислорода и водорода. – Геохимия, 1973, № 3.

6. *Власова Л.С., Сойфер В.Н.* Оценка масштабов диффузионного обмена изотопного состава природных вод на основе изучения диффузионных параметров горных пород. – В кн.: Новые методы и аппаратура ядерной геофизики и геохимии. М., ОНТИ ВНИИЯГГ, 1970.
7. *Гидрогеология СССР*, т. V. М., "Недра", 1971.
8. *Гидрогеология СССР*, т. XXXIX. М., "Недра", 1971.
9. Дейтерий и кислород-18 в подземных водах. М., "Недра", 1973.
10. *Смирнов С.И.* Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. М., "Недра", 1971.
11. *Сойфер В.Н., Брезгунов В.С., Власова Л.С.* Роль стабильных изотопов в изучении геологических процессов. – *Геохимия*, 1967, № 5.
12. *Швай Л.П.* Динамика подземных вод нефтегазоносных отложений Днепровско-Донецкой впадины. Труды Укр.НИГРИ, вып. 3., М., Гостоптехиздат, 1963.
13. *Шестаков В.Н.* Динамика подземных вод. М., Изд-во МГУ, 1973.
14. *Clayton R.N., Friedman I., Graf D.L., Mayeda T.K., Meents W.F., Shimp N.F.* The origin of saline formation waters. I. Isotopic composition. – *J. Geophys. Res.*, 1966, v. 71, N 16.
15. *Coplen T., Hanshaw B.* Ultrafiltration by a compacted clay membrane-1. *Geochim. et cosmochim. acta*, 1973, v. 37, N 10.
16. *Craig H.* Isotopic variations in meteoric waters. – *Science*, 1969, v. 133.
17. *Craig H., Gordon L.* Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and marine atmosphere. – In: *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*. Spoleto, 1965.
18. *Dansgaard W.* Stable isotopes in precipitations. – *Tellus*, 1964, v. 19.
19. *Degens E.* Project new valley. – *Eng. and Sci.*, 1961, v. 25, N 2.
20. *Feder H., Taube H.* Ionic hydration: an isotopic fractionation technique. – *Chem. Phys.*, 1952, v. 20.
21. *Friedman I.* Deuterium content of natural waters and other substances. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1953, v. 4.
22. *Graf D., Friedman I., Meents W.F.* The origin of saline formation waters. II. Isotopic fractionation by shale microphore systems. – III. *State Geol. Surv., Circular*, 1965, N 392.
23. *Hitchon B., Friedman I.* Geochemistry and origin of formation waters in the Western Canada sedimentary basin, I. Stable isotopes of hydrogen and oxygen. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1969, v. 33.
24. *Hoering T.C., Moore H.E.* The isotopic composition of the nitrogen in natural gases and associated crude oils. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1958, v. 13.
25. *Hunt J.P., Taube H.* The exchange of water between hydrated cations and solvent. – *Chem. Phys.*, 1951, v. 19.
26. *Stewart M.K., Friedman I.* Deuterium fractionation between aqueous salt solutions and water vapor. – *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1973, v. 54, N 4.
27. *Truesdell A.H.* Oxygen isotope activities and concentrations in aqueous salt solutions at elevated temperatures: consequences for isotope geochemistry. – *Earth and Planet. Sci., Lett.*, 1974, v. 23, N 3.
28. *Wang J.H.* Self-diffusion and structure of liquid water. – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, v. 73.
29. *Young A., Low P.F., McLatchie A.S.* Permeability studies of argillaceous rocks. – *Geophys. Res. Lett.*, 1964, v. 69.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРИТИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ПИТАНИЯ ГРУНТОВЫХ ВОД

При оценке питания подземных вод с помощью трития представляется возможным дифференцировать питание, поступающее из разных источников, и доли участия последних в общем питании.

В связи с радиоактивной природой трития содержание его по мере поступления в подземные воды и пребывания там постепенно уменьшается. Это свойство лежит в основе применения трития при количественных оценках процессов водообмена подземных вод.

Определение возраста подземных вод и оценка времени их водообмена — задачи, которые могут быть решены с помощью радиоактивных изотопов, в частности трития. В свою очередь, знание этих характеристик не только важно само по себе, но и позволяет сделать выводы о фильтрационных свойствах водовмещающих пород. Благодаря введению большого количества термоядерного трития в атмосферные осадки возросли и концентрации его в подземных водах, в связи с чем появилась возможность дифференциации воды, поступившей в подземные воды до термоядерных испытаний и после них. Наличие пиковых концентраций в атмосферных осадках позволило использовать появление этих концентраций в подземных водах для оценки их питания. После окончания испытаний концентрации трития в атмосферных осадках уменьшаются с каждым годом. При движении инфильтрующихся атмосферных осадков пики концентраций трития размываются за счет диффузии, в связи с чем далеко не всегда удается уловить их в подземных водах путем разовых измерений. Поэтому все большую роль при оценке питания подземных вод с применением трития приобретает изучение распределения этого изотопа по вертикали в ненасыщенных и насыщенных зонах водоносных систем во времени [5—12].

В данной статье приведены результаты исследований по использованию трития для изучения условий питания грунтовых вод и для определения ряда гидрогеологических характеристик. Исследования проводились в течение шести лет на гидрогеологическом полигоне в Каменной Степи Воронежской области.

### ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучаемая площадь расположена в бассейне р. Дон на северном склоне Калачской возвышенности и представляет собой водораздел между балкой Таловая с востока, р. Чигла с запада и р. Сухая Чигла с севера. Вся территория Каменной Степи делится на прямоугольники

лесными полосами. Климат сухой, континентальный. Среднегодовая температура  $5,3^{\circ}$ , среднегодовое количество осадков 418 мм.

В Каменной Степи развиты отложения девонского, мелового, палеогенового и неогенового возраста. Четвертичные отложения покрывают чехлом всю территорию Каменной Степи и делятся на доледниковые и предледниковые, ледниковые и послеледниковые. Ледниковые отложения — это глины, суглинки, реже супеси. В морене встречаются валуны местных и северных кристаллических пород — габбро, гнейса, гранита, кварца. Глубина залегания морены от 2 до 22,5 м, а мощность от 3,5 до 32,5 м. Морена перекрывается покровными суглинками, в которых выделяют три яруса. Нижний ярус — темно-бурые, бурые, красно-бурые глины и суглинки, иногда зеленовато-серые и серые. В нижней части яруса — мелкие валуны и обломки изверженных пород. Средний ярус представлен светло-бурыми, белесыми или палевыми суглинками лессовидного типа, верхний ярус — плотными бурыми и темно-бурыми суглинками, известковистыми, с примазками марганцовистых соединений. Надморенный водоносный горизонт приурочен к надморенным суглинкам и частично к самым верхам морены.

При минимальном положении уровня воды водоносный горизонт залегает только в коричневых суглинках, при максимальном его положении он приурочен к среднему и верхнему ярусам надморенных суглинков. Водоупором водоносному горизонту служат нетрещиноватые моренные суглинки невыдержанной мощности. Питание грунтовых вод осуществляется атмосферными осадками, в основном в период таяния снега весной, а также во время дождей.

Основную роль в разгрузке грунтовых вод играют боковой отток, испарение и транспирация. Направление движения потока определяется рельефом водоупора и поверхности, у которых он почти одинаков. Уклоны зеркала грунтовых вод очень незначительны — от 0,004 до 0,022. Мощность водоносного горизонта — 5–10 м, местами увеличивается, но не превышает 18 м. Коэффициент фильтрации водовмещающих пород изменяется от 0,01 до 5 м/сут (по формуле Дюпюи), а по кустовым откачкам составляет 0,02 м/сут.

В зависимости от мощности зоны аэрации выделяются участки с тремя разновидностями режима: I — мощность зоны аэрации до 1,5 м, II — от 1,5 до 4, III — более 4 м.

Первая разновидность характеризуется преобладанием вертикального движения влаги и развитием солонцов в зоне аэрации. Для второй разновидности характерны максимальные амплитуды колебания уровней грунтовых вод; при преобладающем вертикальном движении отмечается боковой приток и отток. Грунтовые воды третьей разновидности отличаются слабой связью с поверхностью и меньшей амплитудой колебаний уровней.

По химическому составу в районе выделяются зоны гидрокарбонатных, гидрокарбонатно-сульфатных, сульфатных и смешанных вод. В пределах водораздельной площади воды гидрокарбонатные, по катионам неоднородные: натриевые, натриево-магниевые, натриево-кальцевые и смешанные.

В верховьях балок и на их склонах, где мощность надморенных и моренных суглинков увеличивается за счет выполнения ими древней долины, воды приобретают гидрокарбонатно-сульфатный состав. Воды щелочные, рН – в пределах 7,2–9.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

При исследованиях, проводившихся на описанном участке, была поставлена задача выяснения закономерностей распределения трития в грунтовых водах и разработки экспрессных методов оценки питания водоносного горизонта и определения некоторых динамических характеристик бассейна грунтовых вод и зоны аэрации.

Для решения этой задачи требовалось выяснить взаимосвязь между концентрациями трития в атмосферных осадках, являющихся источником поступления этого изотопа в грунтовые воды, и содержанием его в грунтовых водах в различные периоды года. С этой целью в Каменной Степи Воронежской области, начиная с 1966 г. проводилось стационарное изучение содержания трития в грунтовых водах в весенние периоды, с максимально высоким уровнем грунтовых вод, и в осенние периоды, с низким уровнем, когда наиболее четко выражена взаимосвязь грунтовых вод с атмосферными осадками. Отбирались пробы грунтовых вод и атмосферных осадков для определения содержания в них трития.

Исследованиями была охвачена площадь 40 км<sup>2</sup>. Отбор проб грунтовых вод проводился из системы наблюдательных скважин, расположенных по трем выбранным створам. Скважины предварительно прокачивались, и пробы отбирались после восстановления стационарного уровня. Содержание трития в пробах грунтовых вод и атмосферных осадков определялось указанными выше методами.

#### ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТРИТИЯ В ГРУНТОВЫХ ВОДАХ

В результате многолетних исследований были получены аналитические данные по содержанию трития в атмосферных осадках и грунтовых водах. Дополнительно были использованы данные по содержанию трития в атмосферных осадках Москвы и Оттавы.

Предварительно были рассчитаны коэффициенты корреляции между этими пунктами и Каменной Степью, которые составляли единицу. Для оценки выпадения трития на поверхность Земли среднемесячная концентрация умножалась на количество осадков соответствующего месяца. Суммируя результаты выпадения каждого месяца, получали характеристику выпадения трития в течение года.

Многолетние аналитические данные обобщены в форме гистограмм, раскрывающих закономерности изменения содержания трития в атмосферных осадках (рис. 1).

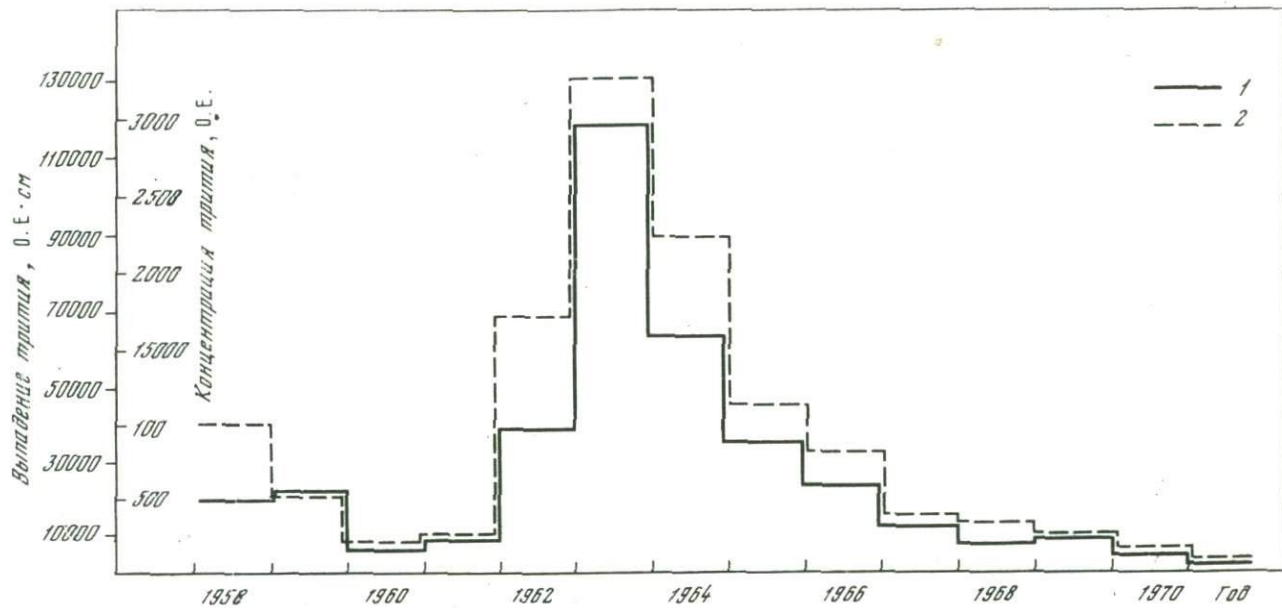


Рис. 1. Зависимость концентрации трития (О.Е.) в атмосферных осадках (1) и выпадения (О.Е.см) трития (2) от времени

При расчетах входа трития в грунтовые воды учитывалась величина испарения, так как изучение гидрогеологических условий района показало, что большая часть выпадающих осадков идет на испарение и основное питание грунтовые воды получают за счет талых вод (табл. 1). Для этого из количества среднемесячных осадков вычиталась величина испаряющейся влаги, а получаемая величина умножалась на среднемесячную концентрацию трития в осадках. При рассмотрении изменений функции входа трития во времени анализировались его годовые значения.

Как видно из приведенных гистограмм, изменение величин концентраций трития в атмосферных осадках и его выпадения аналогичны. Максимальные значения этих характеристик приходится на 1963 г., что объясняется большой серией термоядерных взрывов 1961—1962 гг.

Многолетними исследованиями содержания трития в грунтовых водах было охвачено 10 скважин. Полученный довольно обширный аналитический материал (150 анализов) необходимо было систематизировать и установить закономерности распределения трития в грунтовых водах (табл. 2). С этой целью для каждой скважины были определены средние характерные количественные показатели отдельных сезонов наблюдений и в целом за все годы наблюдения. Для зависимости содержания трития от глубины отбора проб, за которую принималась глубина установки фильтра, был вычислен коэффициент корреляции.

Изменение тритиевых концентраций с глубиной по сезонам демонстрирует четкое проявление выявленной тенденции понижения осенью и большой разброс при максимуме анализируемых значений весной, что связано с более интенсивной инфильтрацией снегового покрова в грунт в этот период (рис. 2).

Полученное значение коэффициента корреляции 0,7 подтверждает установленные зависимости содержания трития в грунтовых водах от глубины отбора проб. Для найденных средних значений концентраций трития была оценена среднеквадратичная погрешность, а затем с помощью коэффициента Стьюдента определены доверительные интервалы ( $\Delta x$ ):

$$\Delta x = \frac{t_{a, n} s_n}{\sqrt{n}},$$

где  $t_{a, n}$  — коэффициент Стьюдента;  $a$  — доверительная вероятность 0,7;  $n$  — число измерений.

Результаты указанных расчетов подтвердили достаточную надежность полученных аналитических данных. На их основе был построен график зависимости средних концентраций трития в грунтовых водах от глубины отбора проб и графики таких изменений в разные сезоны года.

На графике зависимости средних концентраций трития от глубины отбора отчетливо устанавливается тенденция понижения концентрации этого изотопа в грунтовых водах по вертикали, характеризующая взаимосвязь грунтовых вод с инфильтрующимися атмосферными осадками на разных гипсометрических уровнях геологического разреза. Если в верхних слоях грунтовых вод, питание которых наиболее тесно связано с инфильтрующимися осадками, концентрации трития в среднем

Таблица 1

Вход трития в водоносный горизонт (О.Е · см)

Год	Месяц						Сумма
	I	II	III	X	XI	XII	
1966	1531	646	—	—	644	3446	6267
1967	993	533	—	—	631	597	2754
1968	1320	762	291	386	313	371	3446
1969	139	91	569	141	—	1776	2716
1970	402	277	722	320	207	169	2097

Примечание. Прочерки в таблице означают отсутствие данных.

Таблица 2

Концентрация трития в грунтовых водах (О.Е)

№№ скважин	1966 г.		1967 г.		1968 г.		1969 г.		1970 г.		1971 г.		Среднее
	В	О	В	О	В	О	В	О	В	О	В	О	
1023		66	87	35		40	47	20	120	45	41	32	53
393			90			70	77	50	27	58	46	43	57
44	81	14					45	48	19	19	21	13	38
45			17					33		17		15	21
42	22		18	38						38			28
737	65	28		28			53			71	91	78	59
710		49		19		22	83	77	26	87	71	94	60
706	24	39		44		19	22		27	36	123	30	38
56		52				63			80			58	
421			96	38			78			57	55		67
Среднее	48	41	65	34		42	65	40	56	37	50	47	

Примечание. В — весна; О — осень. Пробелы в таблице означают отсутствие данных.

колеблются в пределах 55–58 О.Е., то в нижних слоях, на глубине 10 м, они не превышают 20 О.Е.

При рассмотрении изменений концентраций трития всего водоносного горизонта во времени усреднялись значения концентрации трития по всем скважинам за каждый период наблюдений. При оценке их среднеарифметических значений и среднеквадратичных погрешностей учитывался статистический вес каждого значения:

$$\frac{\sum \left( \frac{1}{\Delta x_i} \right)^2 x_i}{\sum \left( \frac{1}{\Delta x_i} \right)^2} + \frac{1}{\left[ \sum \left( \frac{1}{\Delta x_i} \right)^2 \right]^{1/2}}$$

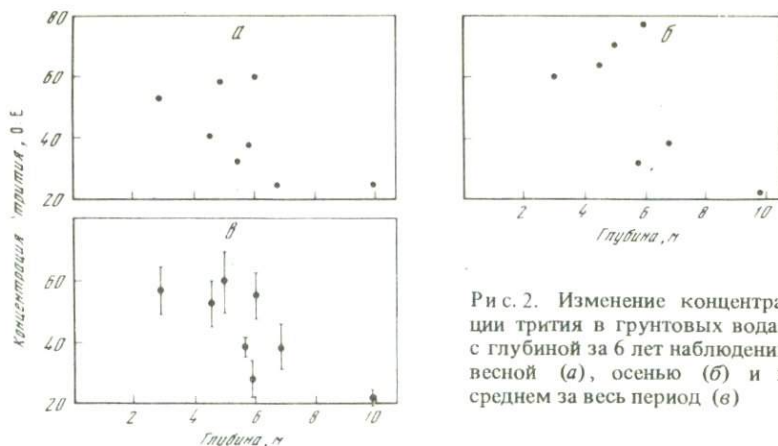


Рис. 2. Изменение концентрации трития в грунтовых водах с глубиной за 6 лет наблюдений весной (а), осенью (б) и в среднем за весь период (в)

Интерпретируя полученную зависимость, можно предположить, что водоносный горизонт характеризуется замедленным водообменом; о концентрации трития в нем можно судить по минимальным осенним значениям. Вода же, поступающая весной, частично стекает по потоку, частично проникает в него и испаряется летом. Концентрации трития в грунтовой воде в период межени, которые характеризуют основную массу водоносного горизонта, имеют незначительные колебания и составляют 40 О.Е. (рис. 3).

С течением времени, как видно из графика, разница между осенними минимальными и весенними максимальными значениями концентраций трития уменьшается. Это явление можно объяснить, во-первых, постепенным процессом перемешивания в водоносном горизонте, где содержатся как воды с высокими концентрациями трития, поступившими туда во время больших серий термоядерных испытаний, так и с незначительным его содержанием, во-вторых, уменьшающимся год от года количеством трития, выпадающего с атмосферными осадками, чем вызвано, в свою очередь, уменьшение весенних значений концентраций этого изотопа в грунтовых водах.

При анализе полученных данных о концентрации трития по площади распространения водоносного горизонта обращает на себя внимание большой разброс значений, которые изменяются от 14 О.Е. до 184 О.Е., что служит показателем неоднородности рассматриваемой водоносной толщи. Выделяются локальные участки с повышенными по сравнению со средними значениями концентрациями трития, что указывает на большую их проницаемость. Так, например, для скважин № 421, 710 характерно в общем более высокое содержание трития за весь период наблюдений. Кроме того, в некоторых скважинах наблюдаются единичные значения тритиевых концентраций, намного превышающие средние за этот период наблюдений. Такие отклонения могут быть связаны с местными условиями фильтрации, особенностями литологического состава каждого конкретного участка, трещиноватостью пород. Указанные превышаю-

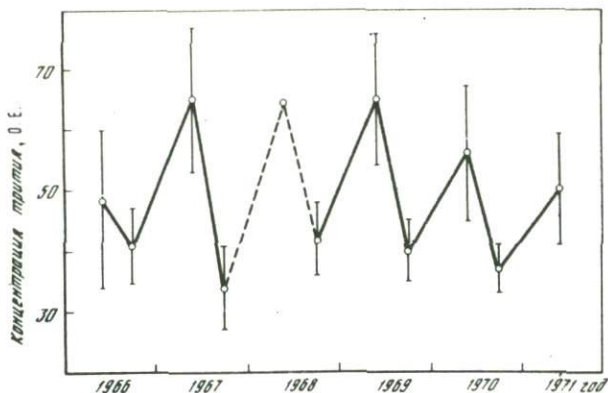


Рис. 3. Изменение концентрации трития в грунтовых водах во времени  
Пунктиром показана предполагаемая концентрация трития весной 1968 г.

щие значения тритиевых концентраций в каждой конкретной точке говорят об особенностях процесса инфильтрации в наблюдаемый период. На концентрацию трития в водоносном горизонте влияет множество факторов: глубина взятия пробы, глубина скважины, уровень водоносного горизонта, степень трещиноватости водосодержащей толщи в точке опробования, геоморфология участка опробования, приуроченность к лесной полосе, степи. Из полученных данных не удалось вывести количественной зависимости концентрации трития от указанных элементов, установлена лишь тенденция изменения концентрации трития с глубиной опробования. Та пестрая картина концентраций трития, которая получена как по площади участка, так и по глубине, отражает неоднородность водопроводящей способности района и позволяет предположить возможность использования трития для ее изучения.

#### ОЦЕНКА ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГРУНТОВЫХ ВОД ПО ТРИТИУ

Зная распределение концентрации трития в водоносном горизонте во времени, можно определить долю инфильтрующихся осадков. Для прикидочных расчетов достаточно знать концентрации трития в инфильтрующихся атмосферных осадках и в водоносном горизонте в определенный момент времени. Так, по соотношению весенних пиковых концентраций трития в водоносном горизонте и в атмосферных осадках мы получили, что в среднем 30% атмосферных осадков фильтруется в грунт весной. Для того, чтобы оценить долю атмосферных осадков, проинфильтровавших и достигших уровня грунтовых вод за определенный промежуток времени, необходимо знать концентрации трития в грунтовых водах в межень, паводок и в инфильтрующихся осадках [1]. Предполагая, что приращение уровня водоносного горизонта и изме-

нение концентрации трития в нем целиком связаны с процессом инфильтрации, можно записать уравнение баланса по тритию:

$$h_n C_n = h_m C_m + (h_n - h_m) C_{oc} ,$$

где  $h_n, h_m$  — столб воды в скважине соответственно в паводок и межень;  $C_n, C_m$  — концентрации трития в эти периоды в грунтовой воде;  $C_{oc}$  — концентрации трития в инфильтрующихся осадках.

После преобразования выявляем искомую долю:

$$K = \frac{C_n - C_m}{C_{oc} - C_n} .$$

Подставив в полученное уравнение соответствующие значения параметров для периода с января по май 1969 г., получили, что приращение столба воды за счет инфильтрации талых вод в этот период составляет 3–5% от имеющегося. Расчеты проводились для скважин № 42 и 1023. Для сравнения рассчитали приращение расхода потока грунтовых вод по тем же скважинам с января по май 1969 г. Определение расхода производили по формуле для безнапорных вод при наклонном водоупоре:

$$q = K \frac{h_1 + h_2}{2} \frac{\Delta H}{L} ,$$

где  $K$  — коэффициент фильтрации, м/сут;  $h_1, h_2$  — столб воды грунтовых вод в двух скважинах, расположенных по потоку, м;  $\Delta H$  — разность отметок уровней воды в этих скважинах.

Полученные отношения приращений расходов за январь–май к расходу в мае для скважин 1023 и 42 составили соответственно 0,04 и 0,02. Расчеты показывают, что доля инфильтрующихся осадков в этот период очень мала. Соответствие результатов, полученных двумя способами, говорит о возможности использования трития при решении подобных задач.

Преимущество такого решения состоит в том, что для него не требуется сложного определения коэффициента фильтрации водоносной породы и наблюдений за изменением уровня грунтовых вод. Это особенно важно в районах слабой гидрогеологической изученности, где не ведется систематических наблюдений за режимом грунтовых вод.

Для получения многих динамических характеристик резервуара грунтовых вод можно использовать баланс системы по тритию:

$$d(VC_0) = qC - q_1 C_1 - \lambda VC_0 dt ,$$

где  $d(VC_0)$  — изменение количества трития в бассейне подземных вод объемом  $V$  с концентрацией трития  $C_0$  за время  $dt$ ;  $qC$  — приток трития;  $q_1 C_1$  — отток трития; третий член правой части уравнения — количество

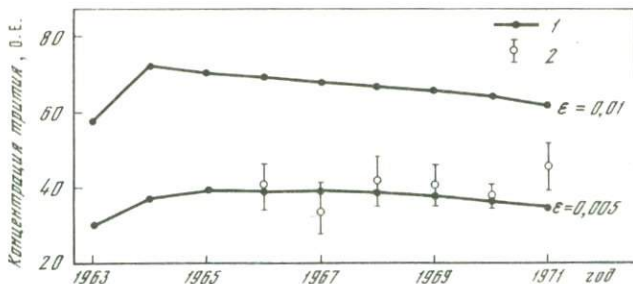


Рис. 4. Определение времени водообмена бассейна грунтовых вод при рассчитанных (1) и полученных экспериментально (2) концентрациях трития

распавшегося трития. При допущении, что система находится в гидродинамически стационарных условиях, т.е.  $q = q_1$ ,  $V = \text{const}$ , и характеризуется полным перемешиванием, концентрация трития будет определяться следующей зависимостью:

$$C_{n \text{ гр.в.}} = C_{n-1 \text{ гр.в.}} e^{-(\epsilon + \lambda)(t_n - t_{n-1})} + C_{n \text{ ос.}} \frac{\epsilon}{\epsilon + \lambda} \left[ 1 - e^{-(\epsilon + \lambda)(t_n - t_{n-1})} \right],$$

где  $C_{n, n-1}$  — концентрация трития в грунтовой воде в  $n, n-1$  год;  $\epsilon$  — скорость оборота воды в резервуаре, равная отношению годового питания к объему резервуара ( $\text{год}^{-1}$ );  $\lambda$  — постоянная радиоактивного распада трития;  $t_n - t_{n-1}$  — интервал времени, для которого ведется расчет [4].

Задавая разные значения  $\epsilon$  от 0,05 до 1, мы рассчитали предполагаемые концентрации трития в водоносном горизонте за период с 1953 г. Полученная зависимость изменения рассчитанного  $C_n$  во времени показана на рис. 4. При сопоставлении рассчитанных концентраций трития с их значениями, полученными экспериментальным путем, установлено, что среднее время водообмена изучаемого водоносного горизонта составляет 200 лет.

Вместе с тем, определив время водообмена системы по тритию, можно определить статические или динамические запасы подземных вод, так как  $\epsilon = \frac{1}{\tau}$ ;  $\tau = \frac{V}{q}$  (где  $V$  — статические запасы подземных вод, а  $q$  — динамические запасы).

Таким образом, зная концентрацию трития на входе в систему, т.е. в атмосферных осадках, и на выходе, т.е. в грунтовой воде, мы можем при известном значении статических запасов  $V$  определить динамические запасы, т.е. величину питания водоносного горизонта.

Как было показано выше, большое место в балансе изучаемого водоносного горизонта занимает испарение. Поэтому при оценке резервуара трития мы учитывали как приходную часть баланса разность между вели-

чинами осадков и испарения. Резервуар трития рассчитывался нами для каждого года по зависимости:

$$C_n H_n = \sum_{i=0}^n C_{oc} (R_i - E_i) e^{-\lambda t} + (R_{cp} - E_{cp}) C_{ест} \int_{1953}^{\infty} e^{-\lambda t} dt,$$

где  $C_n$  и  $C_{oc}$  — концентрации трития в водоносном горизонте в  $n$  году и в атмосферных осадках соответственно ( $R_i - E_i$  — разница между количеством атмосферных осадков и испарением, рассчитанная как сумма месячных  $(R - E)$  значений).

Первая часть уравнения учитывает количество трития, поступившего после 1953 г., а вторая — резервуар естественного трития. Для расчета резервуара трития, имеющегося в природе, были использованы значения его концентраций в грунтовой воде в осенний период, пористость и мощность водоносного горизонта:

$$B_{гр. в} = HPC,$$

где  $B_{гр. в}$  — количество трития в водоносном горизонте;  $H$  — средняя мощность водоносного горизонта, равная 5 м;  $P$  — пористость, равная 30%.

Сопоставление величины резервуара трития, рассчитанной по модели и с использованием экспериментальных данных, показывает, что действительное количество трития от рассчитанного составляет в среднем за период 1966–1971 гг. 30%. Эта величина характеризует и каждый год в отдельности. Очевидно, что только 30% от величины атмосферных осадков, за вычетом испарения, поступает в грунтовую воду, а остальное характеризует поверхностный и подземный сток района. Многолетние наблюдения за режимом грунтовых вод района дают нам ту же картину водного баланса. Правда, мы получаем с помощью трития усредненные характеристики для изучаемого района, но для такой оценки достаточно иметь данные по концентрациям этого изотопа в атмосферных осадках и подземных водах. Длительные традиционные наблюдения не обязательны, что весьма важно в условиях гидрогеологически плохо изученных районов.

В апреле 1974 г. для изучения процесса инфильтрации произведено опробование трех скважин одного створа через каждые пять дней (рис. 5). Концентрация трития в начальный момент наблюдений во всех скважинах различна, что подтверждает различные условия инфильтрации талых вод в грунт в каждой из скважин. Через две недели после начала наблюдений концентрация трития падает по сравнению с первоначальными значениями, по-видимому, в связи с завершением процесса инфильтрации вод и наличием в этот период движения вод по пласту. В конце месяца концентрации трития во всех трех скважинах выравниваются и становятся равными приблизительно 42–49 О.Е. Очевидно, что вода, проинфильтровавшаяся и достигшая уровня грунтовых вод, к этому моменту частично стекла по потоку, а частично смешалась с грунтовыми водами. Характерно, что усредненные значения для этих

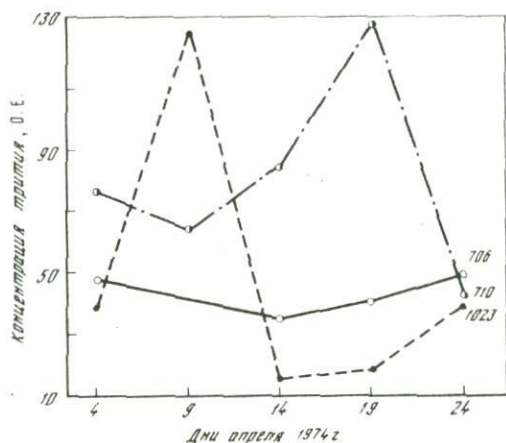


Рис. 5. Изменение концентрации трития в подземных водах в апреле 1974 г.

Числа у точек — номера скважин

скважин за месяц наблюдений соответствуют среднему их значению за многолетний период.

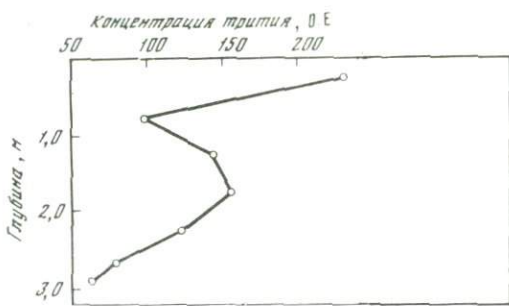
Картина процесса инфильтрации за месяц для скважины 710 отличается от двух других. Это объясняется большей степенью трещиноватости на данном участке, в связи с чем средняя величина концентрации трития, характеризующая его, также велика по сравнению с другими.

Полученные результаты показывают принципиальную возможность использования трития для рассмотрения процесса инфильтрации.

#### ТРИТИЙ В СВЯЗАННОЙ ПОЧВЕННОЙ ВЛАГЕ ГРУНТОВ ЗОНЫ АЭРАЦИИ

Зона аэрации служит связующим звеном между атмосферными осадками и грунтовыми водами. Тритий, поступающий в эту зону, частично удерживается грунтами, частично достигает уровня подземных вод. Для исследования процесса инфильтрации в зоне аэрации мы определили содержание трития в почвенной влаге суглинков изучаемого водоносного горизонта. С этой целью в апреле 1974 г. отобраны пробы грунта от поверхности до глубины 3 м через интервал 0,5 м. Затем из отобранных образцов грунта была выделена вода путем перегонки при  $t = 270^{\circ}\text{C}$ , в которой и определялась концентрация трития.

По представлениям А.А. Роде, в грунтах суглинистого механического состава, в частности, надморенных суглинках, вся влага, содержащаяся в почве или грунте, является влагой связанной, даже при наивысших возможных величинах увлажнения [3]. По классификации А.А. Роде, связанная почвенная влага в грунте подразделяется на прочно связанную и рыхло связанную влагу. Прочно связанная влага образует пленку толщиной в два—три диаметра молекулы воды. Молекулы прочно связанной



Р и с. 6. Изменение концентрации трития в связанной влаге грунтов зоны аэрации с глубиной

воды удерживаются на поверхности частиц почвы адсорбционными силами. Прочно связанная влага имеет высокую плотность, передвигаться может только в парообразном состоянии. Рыхло связанная влага, образующая вокруг почвенных частиц пленку толщиной в несколько десятков диаметров молекул воды, характеризуется ориентированным расположением ее молекул. По плотности она не отличается от обычной жидкой воды, передвигается от частицы к частице под действием сорбционных сил. Несмотря на то, что связанная влага обладает слабой подвижностью, все же внешние слои более подвижны, чем внутренние, благодаря чему происходит передвижение влаги от слоев, где пленка толще, к тем слоям, где она тоньше. Особенности рыхло связанной воды обусловлены тем, что она встречается в том интервале влажности, в верхней части которого сорбционные силы оказываются соизмеримыми с капиллярными силами, в связи с чем ее поведение определяется совместным участием сил обеих этих категорий.

Как показали опыты в лабораторных условиях, где через колонну грунта пропускали тритиевую воду, обмен трития между поступающей водой и связанной водой грунта происходит очень быстро. Коэффициент разделения в системе почва-почвенный раствор составляет, по Рачинскому, 1,2 [2]. Данные зарубежных исследователей говорят о том же.

Следовательно, тритий связанной влаги грунтов зоны аэрации несет информацию о движении инфильтрующейся воды через эту зону. Такая информация была получена нами на основании промеренных значений поинтервально отобранных проб (рис. 6).

Для интерпретации полученной картины изменения концентрации трития в связанной воде мы принимали, что питание осуществляется в основном весной за счет талых вод. Как мы уже отмечали, питание определяется как разность выпадающих осадков и испаряющейся воды, а поступление трития — как произведение концентрации его в осадках каждого месяца на эту разность, причем, предполагаем, что испарение в течение каждого месяца происходит из осадков этого месяца.

Если бы количество трития в атмосферных осадках оставалось неизменным, то, очевидно, его концентрация в почвенной влаге уменьша-

лась экспоненциально, но так как концентрация трития в осадках изменяется во времени, то тритий почвенной влаги сохраняет эти изменения. Так, выявленный пик концентрации трития на глубине 1,5–2 м, очевидно, фиксирует поступление питания талых вод весной 1973 г. По этому пику можно судить о скорости просачивания, которая составляет 1,5 м/год.

В связи с тем, что влажность грунтов зоны аэрации изменяется по глубине, мы определили содержание трития в почвенной влаге в единичном вертикальном измерении, т.е. величину, которая учитывает концентрацию трития в почвенной влаге и ее количество. Полученная картина изменения содержания трития с глубиной позволяет предположить следующую модель движения почвенной влаги. При поступлении инфильтрующихся осадков в грунт концентрация трития меняется за счет разбавления почвенными водами более низких концентраций и за счет испарения. Происходит вытеснение и смешивание поступившей и присутствующей там почвенной влаги. Содержание трития до глубины 0,75 м соответствует периоду весенней инфильтрации 1974 г., а в интервале 0,75–1,75 м периоду инфильтрации зимних осадков весной 1973 г. Такая временная дифференциация связанной почвенной влаги по глубине позволяет оценить долю почвенной влаги от количества инфильтрующихся атмосферных осадков. Для этой оценки было взято отношение содержания трития в почвенной влаге к содержанию его в поступающих осадках, причем, поскольку в питании участвуют талые воды, необходимо было учитывать поступление всех зимних месяцев. Доля связанной почвенной влаги от питающих атмосферных осадков составила для каждого года приблизительно 2%.

Полученная величина позволила сделать два важных вывода. Во-первых, доля связанной почвенной влаги так мала, что роль обмена трития между инфильтрующейся водой и связанной почвенной влагой грунтов зоны аэрации незначительна и на концентрацию инфильтрующихся осадков, достигающих уровня подземных вод, не влияет. Во-вторых, основная масса инфильтрующихся атмосферных осадков от поверхности до уровня подземных вод движется по трещинам; просачивание по микропорам очень незначительно, о чем говорит полученная оценка доли связанной почвенной влаги от питающих осадков.

Таким образом, тритий позволяет исследовать физику процесса инфильтрации и давать не только качественные, но и количественные оценки.

Следует подчеркнуть, что на основании незначительного числа данных по тритию удалось сделать важные выводы, которые получить другими методами невозможно.

В результате проведенных многолетних исследований в Каменной Степи выявлены закономерности распределения трития в грунтовых водах во времени и по глубине. Максимальными концентрациями трития характеризуются грунтовые воды в весенний период, минимальными – в осенний. Концентрация трития в грунтовых водах осеннего периода мало изменяется от средней величины, равной 40 Т.Е. Поскольку поступление трития из атмосферных осадков уменьшается год от года,

уменьшаются и весенние концентрации его в грунтовых водах, а следовательно, и разница между осенними и весенними концентрациями в них трития. Наблюдаемое уменьшение концентраций трития с глубиной их опробования говорит о степени их взаимосвязи с атмосферными осадками.

Установленные закономерности распределения трития позволили оценить долю инфильтрующихся осадков, время водообмена бассейна грунтовых вод, которое составило 200 лет, резервуар трития в грунтовых водах с учетом испарения, скорость просачивания атмосферных осадков в грунт.

Проведенные исследования расширяют представление о возможностях природного трития как индикатора подземных вод и почвенной влаги зоны аэрации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Морковкина И.К., Романов В.В. Применение трития для изучения подземных вод. – В кн.: Радиоизотопные методы исследований в гидрогеологии. Киев, "Наукова думка", 1975.
2. Рашинский В.В., Ленский Л.А. Исследование взаимодействия меченной тритием воды с почвами. – Изв. Тимирязевской с.-х. акад., 1965, № 1.
3. Роде А.А. Основы учения о почвенной влаге. Л., Гидрометеиздат, 1965.
4. Романов В.В., Соколов В.Н. Применение природного трития в гидрогеологических исследованиях. – В кн.: Проблема геохимических поисков нефтяных и газовых месторождений и вопросы ядерной геологии. М., "Недра", 1968.
5. Allison G.B., Holmes J.W. The environmental tritium concentration of underground water and its hydrological interpretation. – J. Hydrol., 1973, N 19.
6. Allison G.B., Hughes M.W. Environmental tritium in the unsaturated zone: estimating of recharge to an unconfined aquifer. – In: Isotopes in Hydrology. IAEA-INIS, Vienna, 1974.
7. Andersen L.L., Sevel T. 6 years environmental tritium profiles in the unsaturated and saturated zones. – In: Isotopes in hydrology. IAEA-INIS, Vienna, 1974.
8. Bredenkamp D.B., Schutte I.M., Du Toit G.J. Recharge of a dolomitic equifer as determined from tritium profiles. – In: Isotopes in hydrology. IAEA-INIS, Vienna, 1974.
9. Eriksson F.E. The possible use of tritium for estimating groundwater storage. – Tellus, 1958, N 10.
10. Munich K.O., Roether W. Dating of groundwater with tritium and  $C^{14}$ . – In: Isotopes in hydrology. IAEA-INIS, Vienna, 1967.
11. Nir A. On the interpretation of tritium age measurements of groundwater. – J. Geophys. Res., 1964, v. 69, N 12.
12. Smith D.B., Wearn P.L., Richards H.I., Rowe P.C. Water movement in the unsaturated zone of high and low permeability strata by measuring natural tritium. – In: Isotopes in Hydrology. IAEA-INIS, Vienna, 1970.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ТРИТИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ УСЛОВИЙ ВЛАГООБОРОТА ТРЕЩИННО-ПОРОВЫХ ВОД МАССИВА АРАГАЦ

В задачу исследований входила оценка возможности использования природных изотопов в комплексе с другими методами для изучения условий формирования подземного стока в трещиноватых породах вулканического горного массива. Достаточно хорошая геологическая и гидрогеологическая изученность района, наличие многолетней режимной сети наблюдений за атмосферными осадками и подземными водами, сопоставимость результатов разных методов исследований создали необходимую основу для разработки и апробирования изотопных методов.

Значительные скорости фильтрации трещинно-поровых вод на массиве Арагац позволяют в этих условиях использовать короткоживущий изотоп водорода тритий для гидрогеологических целей.

### КРАТКОЕ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ

(приводится на основании работ [1, 2])

Массив Арагац (максимальная высота 4095 м) представляет брахиантиклинальную складку, сложенную осадочными породами палеозой-неогенового возраста, которые в поздненеогеновое и четвертичное время в результате многочисленных извержений вулканов покрывались

Таблица 1

Гидрогеологическая характеристика высотных зон массива Арагац

Зона	Высота над уровнем моря, м	Площадь, км <sup>2</sup>	Сумма осадков, мм/год	Поверхностный сток, %	Инфильтрация, %
I, вершина	4095–3300	25	800–1000	70	10
II, привершинное плато	3300–2800	280	700–900	20	60
III, склоны	2800–1500	1000	500–700	45	25
IV, предгорье	1500–800	1855	300–500	5	45

мощной толщей лавовых пород, повторяющих и заполняющих формы древнего рельефа с развитой гидрологической сетью. Суммарная мощность вулканических пород, превышающая 1000 м в центрах излияния, уменьшается до нескольких метров к периферийным частям. Склоны этого вулканического массива раскинулись на 3000 км<sup>2</sup>.

Периоды активной вулканической деятельности сменялись периодами эрозии и оледенений, которые оставили след в геологическом строении Арагаца в виде аллювиально-делювиальных, озерно-речных ледниковых отложений, чередующихся с отдельными лавовыми потоками. Лавы и туфы вулканической толщи представлены породами основного и кислого состава: базальтами, андезитами, дацитами и их промежуточными разновидями. Породы разбиты системами сингенетических трещин на глыбовые, веерообразные и реже — плитчатые отдельности. Трещиноватость лавовых покровов неравномерная и по площади и по вертикали. Размеры трещин колеблются от долей миллиметра до нескольких сантиметров. Имеются также трещины эпигенетического происхождения, большей частью свободные от продуктов выветривания. Все трещины связаны между собой. По степени трещиноватости лавы Арагаца относятся к сильно трещиноватым породам с высокими коэффициентами фильтрации. Большими коэффициентами фильтрации благодаря высокой пористости обладают также шлаковые и валунно-галечные отложения, залегающие между потоками лав или в их основании.

Высокая трещиноватость и пористость пород, а также пологие формы рельефа и многочисленные каменные россыпи способствуют интенсивной инфильтрации атмосферных осадков, уменьшая поверхностный сток. Подземный сток на территории Арагаца составляет 30–50%. В виду отсутствия выдержанных водоупоров вся вулканическая толща Арагаца представляет собой единый водоносный комплекс, региональным водоупором которого служат метаморфизованные осадочные породы. Роль местных водоупоров выполняют обожженные и уплотненные аллю-

Водовмещающие породы	Количество родников	Суммарный дебит, л/с	Модуль подземного стока	Температура, °С	Минерализация, мг/л
андезито-дациты	7	325,1	0,13	2	
андезито-дациты, флювио-гляцио-делювиальные отложения	15	518	1,8	3–4	46–55
андезито-дациты;	222	2881,5	2,9	5–8	39–154
андезито-базальты;	46	22000	11,8	10–14	74–200
андезито-базальты;					
андезито-дациты					

виально-делювиальные отложения ("литомарге"), залегающие между лавовыми потоками, а также относительно менее трещиноватые части самих лав. Наличие таких водоупоров обуславливает выходы подземных вод в эрозионных срезках и на краях лавовых потоков в виде родников на различных гипсометрических отметках массива.

Всего на Арагаце имеется около 300 родников с суммарным дебитом примерно 25 тыс.л/с. Режим родников становится более зарегулированным по мере снижения высоты.

По химическому составу подземные воды Арагаца относятся к пресным гидрокарбонатно-натриевокальциевым с минерализацией, не превышающей 500 мг/л. Возрастание минерализации вод родников происходит сверху вниз по склону, в основном за счет увеличения содержания  $\text{HCO}_3^-$ . Сезонные и многолетние изменения минерализации весьма незначительны.

Температура подземных вод имеет строгую вертикальную зональность и колеблется от 4 до 12°С. Амплитуда сезонных колебаний редко превышает 0,5°. Основным фактором температурного режима вод является температура воздуха. Наивысший средний коэффициент отношения среднегодовой температуры воды к среднегодовой температуре воздуха равен 1,5.

Вертикальная зональность минерализации, температуры, режима подземных вод, а также степени водообильности вмещающих пород позволяет выделить на массиве Арагац четыре гидрогеологические высотные зоны, соответствующие геоморфологическому делению. Характеристика этих зон дана в табл. 1.

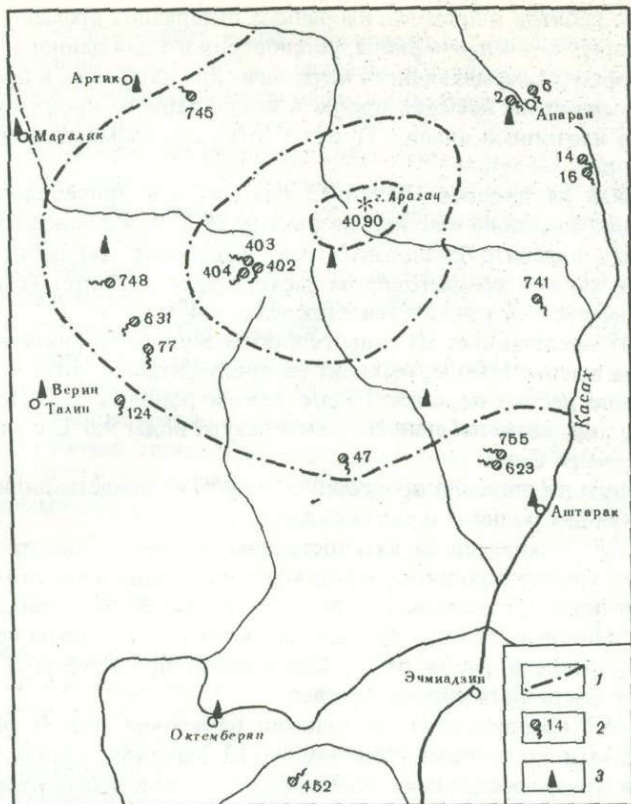
#### МЕТОДИКА ОТБОРА ПРОБ НА ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ

Каждая гидрогеологическая зона массива (табл. 1) в зависимости от площади представлялась одной или двумя станциями наблюдений за изотопным составом атмосферных вод. В соответствии с величиной осадков, выпадающих на площадь зоны, устанавливаемой на основе многолетних метеорологических наблюдений, определялся интервал опробования атмосферных вод. Исследовались осадки на четырех метеостанциях (рис. 1).

Метеостанция Арагаца в/г — самая высокогорная, расположенная в зоне привершинного плато (II). Осадки на этой территории достигают 1000 мм в год и характеризуют основную область питания подземных вод массива. На этой станции отбирались ежемесячные пробы.

В средней зоне (III), на западе которой расположена метеостанция Гарновит, количество выпадающих осадков меньше (500–700 мм/год). На этой станции проводится отбор двухмесячных проб.

Весьма малым количеством осадков (200–300 мм) характеризуется предгорная зона (IV), являющаяся областью разгрузки подземных вод. Учитывая слабую изменчивость среднемесячных величин, атмосферные осадки на метеостанциях Аштарак и Октемберян опробовали с интервалами в два-три месяца.



Р и с. 1. План-схема массива Арагац (Армянская ССР)

1 — граница высотных гидрогеологических зон; 2 — родники наблюдения за режимом подземных вод; 3 — метеорологические станции

Отбор проб подземных вод проводился на четырех родниках и двух скважинах. Выбор пунктов наблюдений за изотопным составом подземных вод устанавливался с учетом режимных материалов и условий выхода родников. Были выбраны постоянно действующие родники, имеющие достаточно большой дебит и представляющие три вертикальные гидрогеологические зоны Арагаца. Пробы отбирали непосредственно у выхода из водовмещающих пород, что исключало возможность поверхностного испарения и прямого примешивания атмосферных осадков к подземным водам.

На основании анализа многолетних среднемесячных данных по режиму родников были выделены временные интервалы отбора проб, протяженностью два-три месяца. Для представительности отбираемых подземных вод отбор проб носил не разовый, а интегральный характер. На каждом пункте наблюдения раз в пять дней отбирались разовые пробы объемом 0,5 л. Одинаковый объем разовых проб был обусловлен незначительными

колебаниями дебитов в пределах избранных интервалов времени. Разовые пробы сливались в течение периода, установленного для данного пункта, в большие, хорошо закрывающиеся металлические канистры, и после получения усредненной по времени пробы в конце периода производился отбор воды на изотопный анализ. Пункты отбора подземных вод массива показаны на рис. 1.

Родник 402 на площади Челканер находится в привершинной зоне (II) на западном склоне массива на высоте 2800 м. Родник вытекает из трещиноватых андезито-базальтовых лав. Колебания его дебита составляют 17–43 л/с при среднегодовом расходе около 25 л/с. Температура воды в среднем  $3,9^{\circ}\text{C}$ , колеблется в пределах  $0,4^{\circ}\text{C}$ .

Родник 47 представляет III гидрогеологическую зону (зону склонов), находится на высоте 1700 м, выходит из пролювиальных отложений. При среднегодовом дебите порядка 12 л/с режим родника характеризуется резкими сезонными колебаниями. Температура воды  $9,6^{\circ}\text{C}$  с колебаниями в пределах  $0,4^{\circ}\text{C}$ .

Наибольшую по площади предгорную зону (IV) представляли в наших исследованиях два родника и две скважины.

Родник 755 находится на юго-восточном склоне на высоте 1180 м и представляет группу родников, выходящих из трещин андезито-базальтового лавового потока с суммарным дебитом около 20 л/с и температурой воды  $10^{\circ}\text{C}$ . Мощные выходы вод связываются с подземным водотоком в пределах древнего русла реки Палеокасаха, дренирующим большие площади юго-восточного склона Арагаца.

Родник 452 (Зейвинский) расположен на южном склоне массива на высоте 845 м и представляет группу из 12 выходов, приуроченных к останцу лав среди осадочных озерно-речных отложений бортов Арагатской долины. Родники выходят из многочисленных трещин ошлакованных базальтов. Зейвинские родники вместе с Кулибеклинскими и Айгерличскими составляют мощную Айгерлич-Севджурскую систему с общим дебитом более 20000 л/с. Области питания и пути движения подземных вод, давших столь мощные родники, до сих пор не выяснены. Одни авторы связывают воды родников с рекой Аракс, другие считают, что их питание происходит по крупному субширотному разлому со стороны Карского плато, третьи рассматривают эти воды как часть вод Арагатского артезианского бассейна. А.А. Тер-Месропян [2] на основании геологических и гидрогеологических данных полагает, что питание Айгерлич-Севджурской системы родников осуществляется за счет всей площади Арагаца, в том числе и северных его склонов, путем слияния подземных вод массива в два мощных подземных водотока вдоль погребенных долин Палеоохуряна и Палеокасаха, окаймляющих массив с запада и востока. Эти водотоки, сливаясь в предгорьях в единый поток, разгружаются в виде отдельных групп мощных родников.

Наблюдения за изотопным составом вод из двух близко расположенных скважин у с. В. Хатунарх проводились с целью изучения взаимосвязи грунтовых и напорных лавовых вод в краевых частях Арагатского артезианского бассейна.

Скважина 199 вскрывает воды аллювиальных отложений с глубины 7–20 м. Уровень воды находится в среднем на глубине 2 м от устья скважины. Уровень и температура воды характеризуются резкими сезонными изменениями в пределах 0,5–0,8 м и 9–15°.

Скважина 108 вскрывает напорные воды, выходящие из трещиноватых базальтов второго водоносного горизонта с глубин ниже 87 м. Среднемесячный расход скважин равен 11 л/с с незначительными колебаниями и температурой воды  $13,6^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .

Круглогодичный отбор проб осуществлялся по рекомендациям авторов работниками метеостанций ГМС АрмССР и наблюдателями гидрогеологической экспедиции УГ СМ АрмССР.

Измерения трития в водах проводились сцинтилляционным методом с предварительным обогащением в 1–2 ступени и точностью получаемых анализов  $\pm 10\%$ . Концентрации трития выражались в относительных единицах (О.Е.): за рабочий стандарт принята одна сотая концентрации трития в р. Москве за 1972 г. Всего было измерено 38 проб атмосферных осадков и 38 проб подземных вод.

#### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИТИЯ В ВОДАХ МАССИВА АРАГАЦ

**Атмосферные осадки.** Результаты исследования атмосферных вод, представляющих вход трития в гидрогеологическую систему, приведены на рис. 2, вкл.

Пространственно-временное распределение трития в атмосферных осадках Арагаца в целом согласуется с закономерностями, характерными для всего северного полушария. После последней большой серии термоядерных испытаний в атмосфере в 1962 г. концентрация трития в осадках Арагаца год от года падает примерно на 30%. В течение года в осадках всех наблюдаемых метеопунктов отмечается один ярко выраженный максимум, который совпадает с максимумом осадков в V–VI месяцах, что связано с турбулентными процессами в атмосфере в весеннее время, способствующими вымыванию трития из стратосферы.

Среднегодовой уровень концентраций трития увеличивается с возрастанием гипсометрических отметок выпадения осадков, что позволяет отличать в составе подземных вод доли, приходящие из разных высотных зон. Максимальные среднегодовые концентрации трития отмечаются на станции Арагац в/г, где выпадает максимальное количество осадков. Минимальная средняя концентрация характерна для осадков предгорной зоны (метеостанции Аштарак и Октемберян). Сравнение данных изотопного состава одной и той же зоны, но с разных склонов массива показывает, что уровень средней концентрации трития в пределах одной зоны колеблется по площади в гораздо меньшей степени, чем от зоны к зоне. Так, средние концентрации трития в осадках за 1972 г. со станций Аштарак и Октемберян, находящихся в пределах IV зоны, различаются всего на 17 О.Е. (104 и 87 О.Е. соответственно), в то время как осадки II (мс Арагац в/г) за тот же период времени имеют концентрацию 157 О.Е. Такое пространственное распределение трития делает разумным вынужденное

при балансовых расчетах допущение, что концентрация трития в осадках одной метеостанции данной зоны характеризует изотопный состав атмосферных вод всей площади зоны.

Среднемесячные концентрации трития в осадках Арагаца согласуются с имеющимися уровнями трития в месячных осадках Тбилиси за 1969—1970 гг., которые, в свою очередь, коррелируют с уровнем трития в осадках на других станциях Всемирной сети (Тегеран, Оттава, Чикаго). Как показывает изменение среднегодовых концентраций за 7 лет (с 1963 по 1969 г.), все эти станции из года в год находятся примерно на одной изолинии, что даёт возможность использовать их данные для определения долговременных концентраций трития во входе на Арагац [5].

**Подземные воды массива.** Пространственно-временная изменчивость концентраций трития в подземных водах представлена на рис. 3, вкл.

Воды родников разных гидрогеологических зон характеризуются различным среднегодовым уровнем и разной степенью временной изменчивости концентраций трития.

Подземные воды привершинного плато (II зона, родник 402 пл. Челка-нер) и склонов (III зона, родник 47) имеют высокие концентрации трития с резкими сезонными колебаниями, что указывает на близость их источников питания и большие скорости движения вод. Усредненная по дебиту концентрация трития в роднике 402 за 1972 г. (275 О.Е.) превышает концентрации в одновременных осадках близлежащей станции Гарновит (162 О.Е.) и вышерасположенной станции Арагац в/г (201 О.Е.). Это обстоятельство свидетельствует о том, что родник питается в основном талыми водами снежников, в которых задерживаются атмосферные осадки, выпавшие в предыдущие годы.

Родник 47 имеет более сглаженную кривую зависимости концентрации трития, от времени, чем родник 402, что указывает на большую степень перемешивания вод и, следовательно, на большую площадь водосбора. Значения концентраций трития в водах родника 47, лежащие между величинами концентраций его в осадках на станциях Гарновит и Арагац, подтверждают общие гидрогеологические представления о том, что родник питается как осадками III зоны, так и транзитными подземными водами, стекающими с вышележащей II зоны привершинного плато.

Родники и скважины южного подножия массива (IV зоны) имеют в целом очень низкие концентрации трития со слабыми сезонными вариациями. Такая изотопная характеристика подземных вод предгорной зоны позволяет предполагать, что их питание осуществляется в основном за счет осадков, выпадающих в области предгорья и имеющих, как показывают наблюдения (см. рис. 2), низкие концентрации трития, либо за счет осадков со всего массива или других удаленных областей и тогда они являются частью большого подземного бассейна со значительным временем водообмена.

Сравнение концентраций трития в водах двух скважин (199 и 108) показывает, что по равному среднему уровню и одинаково слабой временной изменчивости концентраций воды обоих водоносных горизон-

гов имеют общий гнезис, т.е. происходит подпитывание грунтовых вод артезианскими. Однако непосредственная временная изменчивость трития в водоносных горизонтах различна и по сдвигу концентраций удовлетворяет времени их взаимодействия, составляющему в среднем около года.

### МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ ПО ТРИТИУ

На основе измеренных пространственно-временных распределений трития в атмосферных осадках и подземных водах массива были проведены ориентировочные количественные оценки таких параметров подземного стока, как доля питания подземных вод, время добегания питающих вод от области питания к месту выхода родника и время оборота подземных вод разных зон.

Математической основой расчетов первых двух характеристик служила система линейных уравнений баланса воды и трития:

$$\left. \begin{aligned} Q \Delta t &= k_1 S_1 q_1 p_1 \Delta t + k_2 S_2 q_2 p_2 \Delta t; \\ Q \Delta t C &= k_1 S_1 q_1 p_1 \Delta t_1 C_1 + k_2 S_2 q_2 p_2 \Delta t_2 C_2. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Первое уравнение представляет баланс воды родника, где  $Q$  — дебит родника в период времени  $\Delta t$ ;  $S$ ,  $q$ ,  $p$  — соответственно площадь, количество осадков и процент инфильтрации одной или второй зоны питания в период времени  $\Delta t$ , смещенный по временной шкале на время добегания  $\tau$ , разное для разных зон;  $k_1$ ,  $k_2$  — доли осадков двух зон, принимающих участие в питании родника.

Второе уравнение представляет баланс трития в воде родника, где  $C$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  — концентрации трития соответственно в водах родника и в осадках одной и второй зоны.

В системе балансовых уравнений (1) не учитывались нелинейные члены. С.А. Денисюк и В.Н. Сойфер провели специальные расчеты, которые показали, что величина нелинейных членов в большинстве вариантов метода ничтожно мала, что допускает возможность процедуры линеаризации.

Решение системы уравнений (1) приводит к простой формуле

$$\frac{k_1 S_1 q_1 p_1}{k_2 S_2 q_2 p_2} = \frac{C - C_2}{C_1 - C}, \quad (2)$$

левая часть которой представляет соотношение долей осадков разных зон в расходе родника (передаточных функций), а правая вычисляется на основе измерений концентраций трития, усредненных за время  $\Delta t$ :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{C - C_2}{C_1 - C}.$$

Замена пространственных характеристик  $S_1$  и  $S_2$  временными  $\tau_1$  и  $\tau_2$  позволяет использовать то же уравнение для определения времени добегания от одной области питания к месту разгрузки в роднике.

Таблица 2

Среднегодовое содержание (О.Е.) трития в питании подземных вод массива Арагац

Год	Зона		Год	Зона	
	IV	(II + III)		IV	(II + III)
1953	31	45	1964	2306	3347
1954	374	539	1965	847	1229
1955	51	73,4	1966	460	669
1956	166	239	1967	474	688
1957	145	209	1968	320	465
1958	585	844	1969	229	330
1959	475	885	1970	205	295
1960	167	241	1971	106	166
1961	241	347	1972	108	201
1962	1117	1611	1973	101	102
1963	3340	4820			

Количественная оценка времени водообмена в пределах отдельных подземных водосборов, представленных родниками разных высотных зон, проводилась по модели хорошо перемешиваемого резервуара. Модель допускает, что объем резервуара постоянен, концентрация трития в нем однородна и равна концентрации на выходе из системы (источник-скважина), а поступление трития осуществляется на входе с атмосферными осадками. При таких условиях справедливо соотношение:

$$C_{n(\text{вых})} = C_{n-1(\text{вых})} e^{-(\epsilon + \lambda)} + C_{n(\text{вх})} \frac{\epsilon}{\epsilon + \lambda} [1 - e^{-(\epsilon + \lambda)}], \quad (3)$$

где  $C_{n(\text{вых})}$  — концентрация трития в подземных водах в  $n$ -год;  $C_{n-1(\text{вых})}$  — концентрация трития в  $(n - 1)$  год;  $C_{n(\text{вх})}$  — концентрация трития в атмосферных осадках в  $n$ -год;  $\lambda$  — константа радиоактивного распада трития ( $\lambda = 0,055 \text{ год}^{-1}$ );  $\epsilon$  — безразмерная постоянная величина, представляющая отношение количества ежегодного питания к объему подземного бассейна. Величина, обратная  $\epsilon$  (в годах), представляет собой время водообмена бассейна. Подробное описание модели и вывод формулы, основанной на балансе трития и воды, имеются в работе [3]. Необходимая для расчетов информация о входе трития за время до начала исследований (до 1970 г.) была получена по концентрациям трития в осадках Тбилиси (до 1969 г.), Тегерана (до 1963 г.) и прослежена до 1954 г. по данным для Оттавы [4]. Восстановление долговременных концентраций трития в осадках метеостанций Арагаца проводилось с помощью средних коэффициентов корреляции, устанавливаемых по годам, для которых имелись одновременные данные по двум станциям. Например, станции Арагац в/г и Тбилиси имеют одновременные данные по

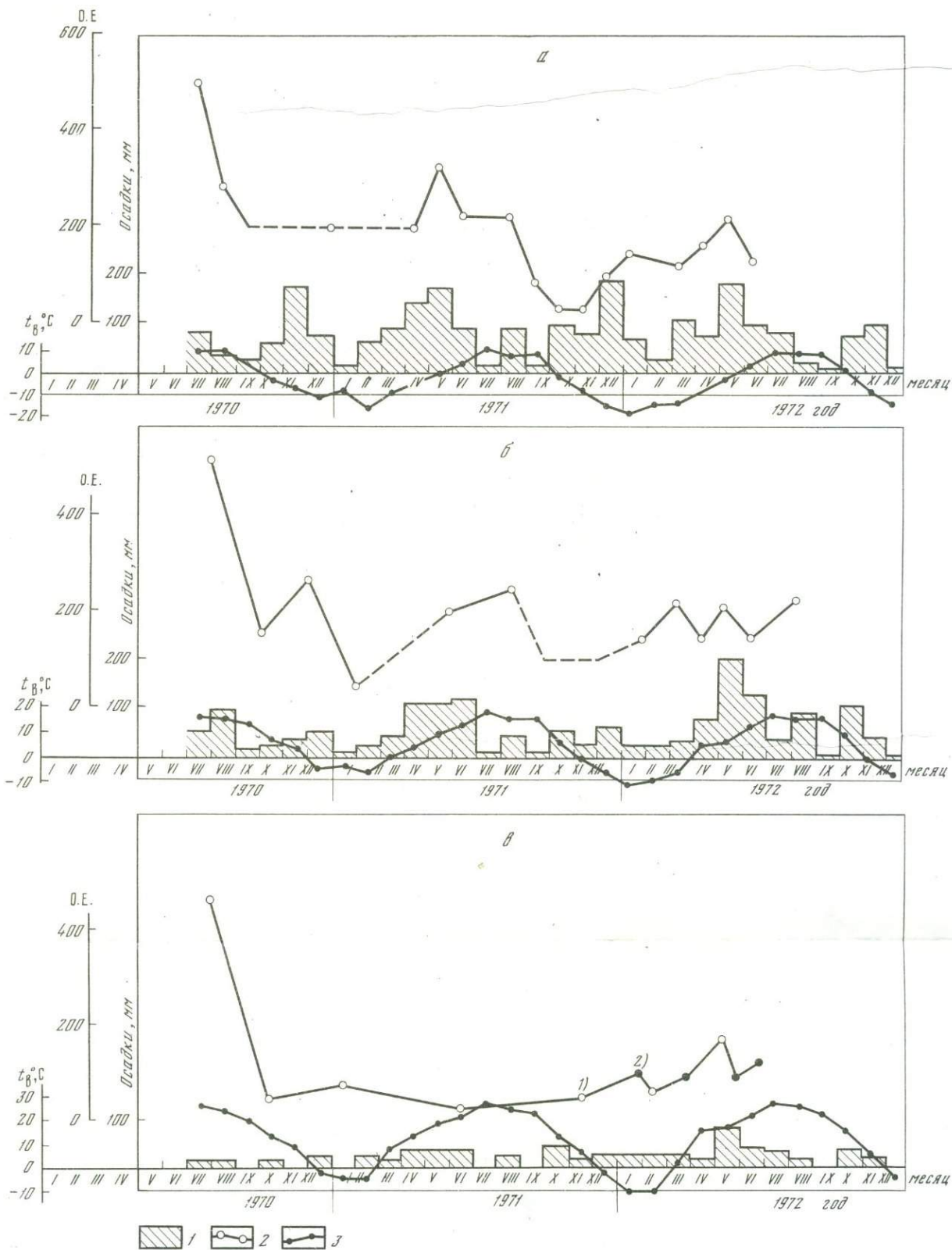


Рис. 2. Пространственно-временное распределение трития в атмосферных осадках массива Арагац

а – II гидрогеологическая зона: данные метеостанции Арагац высокогорный; б – III гидрогеологическая зона: данные метеостанции Гарновит; в – IV гидрогеологическая зона: 1) – данные метеостанции Аштарак, 2) данные метеостанции Октября; 1 – количество осадков; 2 – температура воздуха; 3 – концентрация трития

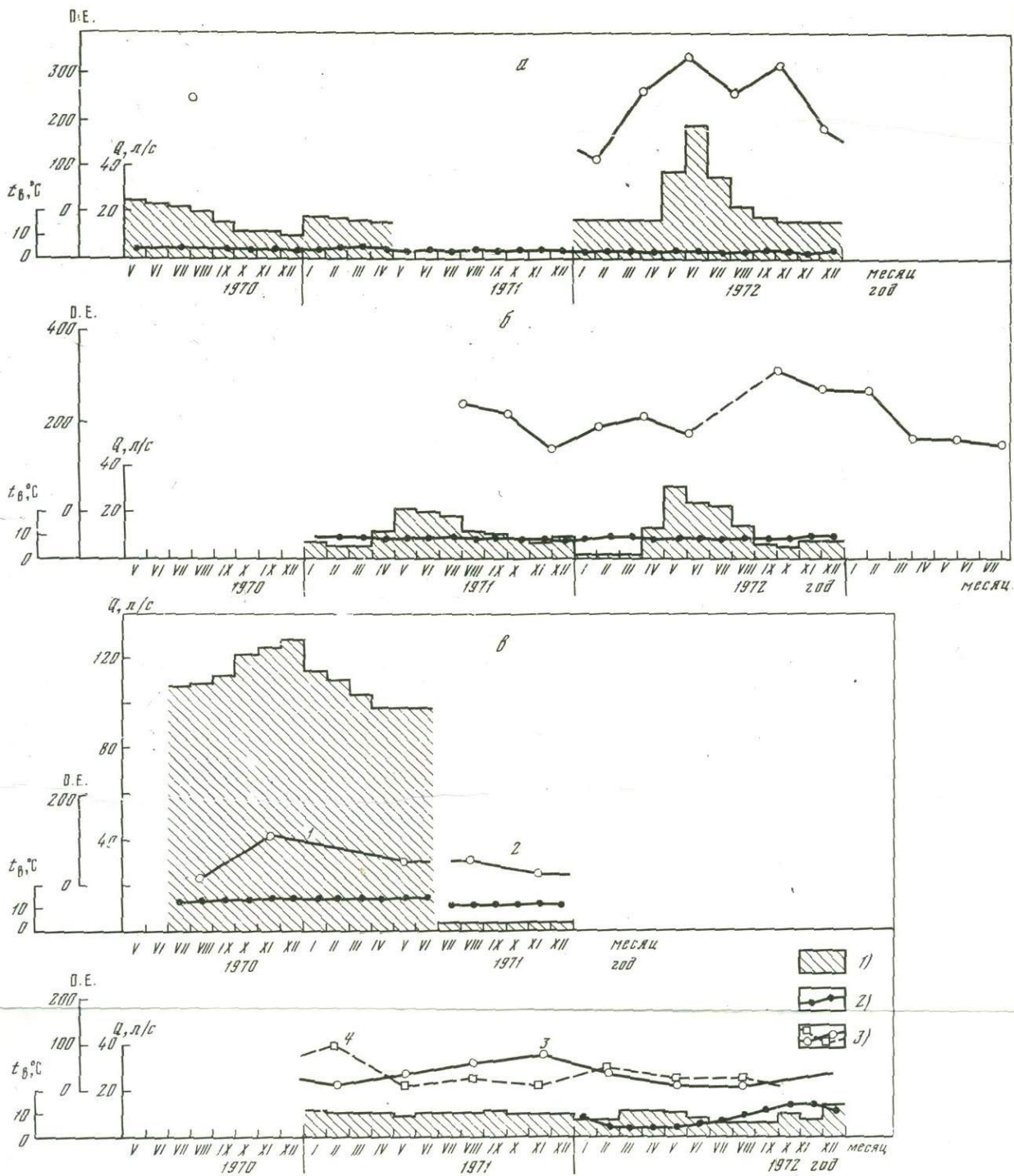


Рис. 3. Пространственно-временное распределение трития в подземных водах массива Арагац

а - II гидрогеологическая зона: родник 402 пл. Челканер; б - III гидрогеологическая зона: родник 47; в - IV гидрогеологическая зона: 1 - родник 452; 2 - родник 755; 3 - скважина 199, глубина 20 м; 4 - скважина 108, глубина 105 м; 1) - дебит родников; 2) - температура подземных вод; 3) - концентрация трития

содержанию трития в осадках за четыре года, среднее отношение

$$\frac{C_{Т6}}{C_{А-ц, в/г}} = 0,66 \text{ принималось за коэффициент пропорциональности.}$$

Рассчитанная таким образом кривая распределения трития в осадках метеостанции Арагац в/г принималась за вход трития для подземных вод высокогорных зон (II + III). Вход трития для подземных вод подножия (IV зона) оценивался по данным трех станций (Арагац в/г, Гарновит, Октемберян) пропорционально площади и величине осадков каждой зоны, которую эти станции представляют (по средним данным табл. 1). Полученные среднегодовые концентрации трития на входе (в атмосферных осадках) для периода с 1953 по 1973 г. приведены в табл. 2 и использованы в модельных расчетах. Теоретические кривые распределения трития на выходе из водоносной системы для моделей с разным временем водообмена представлены на рис. 4.

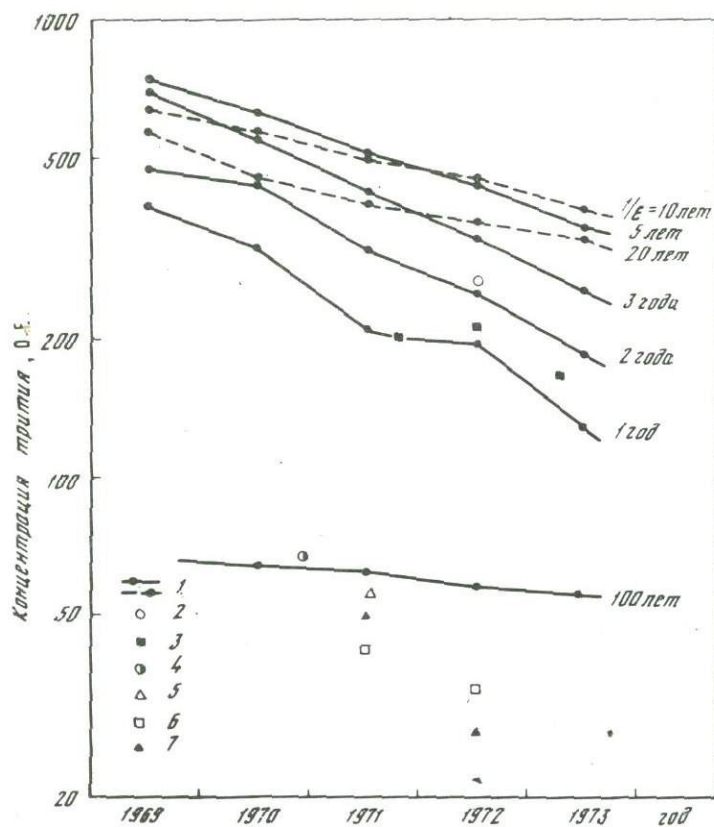


Рис. 4. Сравнение теоретических выходных кривых трития с содержанием трития в подземных водах массива Арагац

1 - расчетные концентрации трития в подземных резервуарах с различным временем водообмена (1/ε); 2-7 - измеренные концентрации трития в подземных водах родников: 2 - 402, 3 - 47, 4 - 452, 5 - 755 и скважин: 6 - 108, 7 - 199

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛЬНЫХ ОЦЕНОК И ИХ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Доли питания подземных вод. Для вод родника 402 (II зона) со среднегодовой концентрацией трития за 1972 г. 275 О.Е. была оценена доля осадков данного года в расходе родника. Поскольку в осадках метеостанции Арагац в/г, представляющих атмосферные воды, выпадающие на площадь водосбора родника, столь высокие концентрации трития (выше 275 О.Е.) отмечаются только до 1971 г. (см. табл. 2), можно допустить, что в питании родника участвуют осадки, выпадающие за пять—шесть лет. Средняя концентрация трития в осадках на метеостанции Арагац в/г за 1967—1972 гг., оцененная по величине годовых осадков с учетом распада за время задержки, составляет 298 О.Е. Так как среднегодовая концентрация в осадках Арагац в/г за 1972 г. составляет 201 О.Е., из уравнения (2) следует, что доля осадков 1972 г. в расходе родника за тот же год составляет примерно 30%.

Расчеты долевого участия различных областей в питании родника 47 (III зона) проводились по интервалу VII—VIII месяцы 1971 г. При этом допускалось, что в расходе родника принимают участие осадки, выпадающие на площади II и III зоны в течение года со временем добегания осадков II зоны, равным одному месяцу. Результаты расчетов показали, что родник, представляющий подземные воды области склонов (III зона), на 2/3 питается осадками своей зоны, а 1/3 в его расходе составляют осадки вышележащей II зоны.

Оценочные расчеты долевого вклада областей питания подземных вод предгорной зоны (IV) проводились при допущении, что высокогорные области питания (II + III зоны) характеризуются средневзвешенными относительно количества осадков концентрациями трития на метеостанциях Арагац в/г и Гарновит, а местная область питания (IV зона) — концентрациями трития в осадках на метеостанции Аштарак, с соответствующим временным смещением между зонами, равным одному месяцу. Расчеты, выполненные по разным временным интервалам для двух родников (452 и 755) и двух скважин (199 и 108), дают различные доли питания от высокогорных областей, в среднем составляющие менее 1/10. Однако основная часть (9/10) расхода родников IV зоны, суммарный дебит которых превышает 20000 л/с, не может быть обеспечена лишь тем небольшим количеством осадков, которое выпадает на площади предгорной зоны. Это обстоятельство подтверждает предположение, что подземные воды подножья Араганца получают питание за счет вод отдаленных областей, расположенных за пределами самого массива. Такое предположение согласуется также с выводами, сделанными на основе наблюдений, показавших, что в области южного подножия массива Арагац проходит крупный тектонический разлом, который может служить основным каналом притока вод со стороны Карского плато. Об этом же говорят и ориентировочные воднобалансовые расчеты, а также предварительные результаты глубокого структурного бурения, геофизических и опытных гидрологических работ последних лет.

Таблица 3

Время добегаия  $T$  вод, питающих родник 47 (временные доли питания в расходе родника, %)

Время опробования родника	Время добегаия $T$ , мес										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
VII-VIII 1971	-	-	46	47	-	-	-	-	-	-	-
IX-X 1972	-	-	-	85	41	41	-	-	-	-	-
I-II 1972	-	-	-	-	-	97	69	64	48	48	-
III-IV 1972	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	65
V-VI 1972	89	78	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание. Прочерки в таблице означают отсутствие вод с соответствующим временем добегаия.

Время добегаия подземных вод от области питания. Расчет проводился для родника 47 за годовой период времени (с IV 1971 г. по VI 1972 г.). Время добегаия от высокогорной области питания, представленной метеостанцией Арагац в/г, до выхода в роднике 47 определялось по уравнению (2) и показано в виде отношения доли питания за каждый двухмесячный интервал с соответствующим временем добегаия  $\tau$  ( $N_1$ ) к питанию за весь расчетный период ( $N_1 + N_2$ ), выраженного в процентах (табл. 3). Анализ этих данных показывает, что в теплый период года (с мая по октябрь) среднее время добегаия вод от области питания к месту выхода составляет два-три месяца. В холодную половину года время между выпадением осадков и их проявлением в роднике достигает в среднем семь-восемь месяцев. Из этого следует, что задержка поступления вод в подземный резервуар за счет выпадения в области питания твердых осадков составляет в среднем пять месяцев. Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с данными режимных наблюдений за расходами родника.

Определение времени водообмена. На рис. 4 показаны экспериментально установленные среднегодовые концентрации трития в подземных водах в поле теоретических кривых распределений трития на выходе. Расположение фактических точек относительно теоретических кривых позволяет судить о примерных скоростях водообмена в пределах разных высотных зон массива Арагац.

Время оборота вод подземного бассейна родника 47 составляет около года. Бóльшее время оборота вод источника 402 (два года) по сравнению с родником 47 в сочетании с величинами среднегодовых дебитов (соответственно 25 и 12 л/с) свидетельствует о более значительном объеме бассейна подземного стока II зоны, разгружающегося в роднике 402, и о бóльших запасах подземных вод, заключенных в нем.

Ориентировочное время оборота подземных вод в зоне подножий, определенное по роднику 452, составляет около 100 лет, что говорит об огромном объеме подземного бассейна, питающего эту группу родни-

ков, и еще раз подтверждает гипотезу основного питания предгорной зоны не только со стороны Арагаца, но и преимущественно водами более отдаленных областей.

Такое же большое время оборота (примерно 100 лет) вод родника 755 также можно интерпретировать в соответствии с имеющимися гидрогеологическими представлениями как выход вод мощного по запасам бассейна, собирающего атмосферные осадки с большой площади. Называнская, Базмахпюрская и другие группы крупных выходов подземных вод, расположенных в нижней части юго-восточного склона Арагаца, являются очагами разгрузки мощного подземного водотока в пределах древней речной долины в зоне Палеокасахского грабена, который является крупным меридиональным разломом, дренирующим воды с обоих бортов — как с Арагаца, так и со склонов Цахкунякского хребта и Гегамского нагорья.

Чрезвычайно низкие концентрации трития (среднегодовые содержания около 40 О.Е.) и большое время водообмена (более 100 лет), установленные для вод скважин в с.В. Хатунарх, указывают на тесную связь этих вод с водами Араратского артезианского бассейна, который является региональным базисом подземного и поверхностного стока всей области Армянского вулканического нагорья Малого Кавказа.

Таким образом, гидрогеологическая интерпретация результатов изотопных исследований достаточно хорошо согласуется с общими геолого-гидрогеологическими и региональными гидродинамическими особенностями территории, выявленными другими методами (обработкой режимных данных, дешифрированием аэроснимков и др.). Анализ изотопных данных позволяет судить о площадях водосбора и степени участия возможных областей питания отдельных подземных водотоков, об относительных емкостях и временных характеристиках водоносных систем и других условиях формирования подземного стока исследуемого горного района.

Количественные и качественные характеристики подземного стока, полученные с помощью природного трития, являются полезной дополнительной информацией для гидрогеологических исследований в сложных условиях трещиноватых горных массивов. Методические принципы настоящей работы могут быть использованы для применения методов естественных радиоактивных индикаторов в сходных гидрогеологических условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гидрогеология СССР, т. 11. М., "Недра", 1971.
2. Пафенгольц К.Н., Тер-Месропян А.А. Арагац. Ереван. Изд-во АН АрмССР, 1964.
3. Романов В.В. Тритий в грунтовых водах. — В кн.: Ядерно-геофизические, геохимические и изотопные методы в геологии. М., ВНИИЯГГ, ОНТИ, 1968.
4. Environmental Isotope Data. IAEA-INIS, Vienna, 1969–1973, N 1–4.

## УГЛЕРОДНЫЙ ЦИКЛ КАК ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОСНОВА ПРИМЕНЕНИЯ РАДИОУГЛЕРОДНОГО МЕТОДА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПРИРОДНЫХ ВОД

При исследовании процессов водообмена современного гидрологического цикла наряду с использованием изотопных разновидностей самой молекулы воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) находят применение в качестве глобальных природных индикаторов и другие изотопы, которые циркулируют в гидросфере как "меченая" примесь водной среды в форме различных химических соединений. Одним из таких глобальных природных индикаторов является космогенный радиоактивный изотоп углерода  $^{14}\text{C}$ , который давно используется для датирования природных объектов [19, 20].

В данной работе рассматриваются некоторые закономерности геохимического цикла углерода и закономерности распределения  $^{14}\text{C}$  в природе как необходимые основы для применения метода  $^{14}\text{C}$  при исследовании водных объектов. Особое внимание уделено интерпретации радиоуглеродных данных при гидрогеологических исследованиях.

### ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КРУГОВОРОТА УГЛЕРОДА НА ЗЕМЛЕ

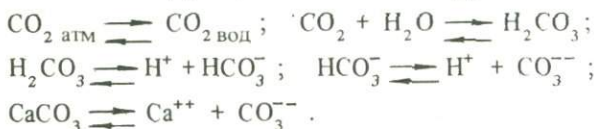
Наиболее обоснованным в настоящее время является представление о том, что углерод, так же как и некоторые другие химические элементы, способные образовывать летучие формы, оказался в верхней оболочке Земли на раннем этапе выделения Земли как планеты из первозданного газового облака [8]. Геохимия углерода на Земле — это эволюция его химических форм за геологическое время. В верхней оболочке планеты сосредоточено около  $18,2 \cdot 10^{27}$  г углерода, причем полагают, что 99% этого количества приходится на древние карбонаты и сланцы [2].

Обычно принято различать несколько циклов круговорота углерода на Земле, действующих взаимосвязанно и одновременно. Один из них можно назвать большим геологическим циклом круговорота. Считается, что он протекает весьма медленно [1]. Другой — связан с жизнедеятельностью организмов и растений на планете. Предполагается, что он протекает относительно быстро.

В результате активной деятельности человечества на планете в естественный геохимический цикл круговорота вводились значительные количества углерода. Обычно принято различать и этот биолого-техногенный цикл.

Значительную роль в геохимическом цикле углерода играет так называемая карбонатно-кальциевая система, представляющая одну из самых

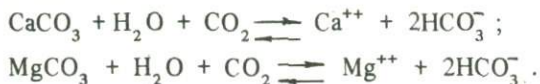
сложных систем равновесия в природных водах. Особое значение она приобретает для двух гигантских природных резервуаров – атмосферы и Мирового океана. Состояние карбонатно-кальциевой системы обычно записывается следующими химическими уравнениями:



Хорошим показателем состояния равновесия этой системы является величина pH. При кислой реакции (pH ниже 4) ионы  $\text{HCO}_3^-$  практически отсутствуют. При pH более 10,5 преобладают ионы  $\text{CO}_3^{--}$ . При pH ~ 8,5 концентрация ионов  $\text{HCO}_3^-$  преобладает.

Если не принимать во внимание локальные отклонения, обусловленные притоком пресных вод или испарением, состав воды Мирового океана постоянен. Его соленость равна 3,5%, pH = 8,2 ± 0,2. Установилось мнение, что постоянство pH океана связано с буферным свойством карбонатно-кальциевой системы, т.е. взаимодействием между  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Считается, что относительное постоянство содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере Земли обусловлено буферным действием этой системы.

Следует отметить, что карбонатная система играет немаловажную роль в миграции углерода в природных водах. В современных условиях лишь небольшая часть гидрокарбонатов появляется вследствие дальнейшей метаморфизации продуктов химического равновесия изверженных пород по схеме:  $\text{HSiO}_3^- + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{SiO}_2$ . Основным источником этих ионов – широко распространенные в природе карбонатные породы (известняки, мергели, доломиты), растворение которых иллюстрируется следующими уравнениями:



Прямая реакция характеризует растворимость карбонатных пород и, следовательно, формирование химического состава воды и эрозию земной поверхности. Обратная реакция – выпадение  $\text{CaCO}_3$  из раствора, т.е. образование осадочных пород.

Поскольку не весь углерод верхней оболочки Земли принимает участие в современном геохимическом цикле, важным моментом является представление об обменных резервуарах  $^{14}\text{C}$ . Ниже показаны (по У. Либби [19]) основные резервуары обменного углерода на Земле и приводятся его соответствующие количества (г/см<sup>3</sup>):

Океанические карбонаты	7,25
Океанические растворенные органические вещества	0,59
Биосфера	
Атмосфера	0,12

Эти данные свидетельствуют о том, что основная масса участвующего в круговороте углерода содержится в гидросфере.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  $^{14}\text{C}$   
И ВРЕМЕННОЙ МАСШТАБ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ  
В ОБМЕННЫХ РЕЗЕРВУАРАХ УГЛЕРОДА

**А т м о с ф е р а.** Естественный радиоуглерод образуется в результате действия нейтронного потока, вызванного космическим излучением, на ядра атмосферного азота по реакции  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ . Указанная реакция является экзотермической и имеет сравнительно большое сечение на тепловых нейтронах (1,7 барна). С учетом того, что в атмосфере Земли концентрация ядер-мишени ( $^{14}\text{N}$ ) значительна, можно считать именно эту единственную реакцию ответственной за образование естественного  $^{14}\text{C}$ .

В результате других ядерных реакций в литосфере Земли образуется незначительное количество ядер  $^{14}\text{C}$ . Однако следует иметь в виду, что эти реакции определяют естественный предел датирования с помощью  $^{14}\text{C}$ . Из количества  $^{14}\text{C}$ , генерируемого в таких реакциях, следует, что возрастной предел датирования геологических объектов составляет 80–100 тыс. лет [3].

Количество естественного космогенного радиоуглерода на Земле, по оценкам У. Либби, составляет около 80 т, что эквивалентно активности, равной  $3 \cdot 10^8$  Ки.

Есть основания предполагать, что образующийся в атмосфере естественный изотоп  $^{14}\text{C}$  сначала окисляется до  $\text{CO}$ , а затем до  $\text{CO}_2$ . Важно отметить, что с момента образования  $^{14}\text{C}$  до его существования в молекуле  $\text{CO}_2$  происходит незначительное время (несколько часов) по сравнению со временем жизни изотопа  $^{14}\text{C}$  [21].

О достаточно хорошем перемешивании  $^{14}\text{C}$  в атмосфере может свидетельствовать тот факт, что содержание этого изотопа в различных природных объектах Земли не превышает 3–5%, несмотря на то, что поток нейтронов в атмосфере Земли значительно изменяется от экватора к полюсам.

Важным в проблеме датирования с помощью естественного радиоуглерода является вопрос о количественном постоянстве в атмосфере ядер-мишени, т.е. о постоянстве элементного состава атмосферы. Следует отметить, что определение состава химических компонентов в атмосфере Земли на разных этапах геологического развития планеты представляет довольно сложную проблему.

Однако общепризнано, что современный состав атмосферы и современный геохимический цикл углерода установился давно по сравнению с постоянной радиоактивного распада изотопа  $^{14}\text{C}$ . Тем не менее это не исключает атмосферных вариаций содержания  $^{14}\text{C}$  в периоды ледниковых эпох, вызванных изменением содержания углерода в обменных резервуарах. Удельная активность  $^{14}\text{C}$  в связи с этим может повышаться на 5–10% [19].

На концентрацию естественного радиоуглерода в атмосфере за последние 100 лет оказал влияние так называемый промышленный эффект, связанный с поступлением в атмосферу дополнительного количества  $\text{CO}_2$  в результате сжигания топлива (угля и нефти). Ежегодное сжигание

примерно 5 млрд. т горючих ископаемых должно увеличивать содержание атмосферной углекислоты примерно на 0,7%, в действительности за год концентрация  $\text{CO}_2$  в атмосфере увеличивается только на одну треть от этой величины, две трети выделенной при сгорании двуокиси углерода уходит довольно быстро в океан и наземную флору [1]. Эффект разбавления промышленной двуокисью углерода, так называемый эффект Зюсса, привел к понижению концентрации  $^{14}\text{C}$  в северном полушарии примерно на 3% [17].

Другой важной предпосылкой использования естественного  $^{14}\text{C}$  для определения временных характеристик геологических процессов является постоянство космического излучения. В этой связи отметим, что наблюдаются кратковременные изменения интенсивности космического излучения, например, в течение 27-дневного цикла с вариацией амплитуды в 5–10% или внезапным понижением ее до 30–40% (так называемый Форбушпад). Наконец, в течение одиннадцатилетнего цикла вариация амплитуды составляет примерно 200%. Однако путем исследования долгоживущих радиоактивных изотопов, находящихся в метеоритах, было получено хорошее соответствие найденных отношений активностей изотопов, обладающих сходными массами, но разной продолжительностью жизни, отношениям, определяемым из экспериментальных сечений образования изотопов при условии постоянства их активации. Эти наблюдения позволяют сделать вывод, что интенсивность космического излучения за несколько миллионов лет изменилась не более чем в 2 раза [9]. Изменению интенсивности космического излучения соответствует, как полагают, изменение скорости образования радиоактивных изотопов не более чем на 5% [23].

В последнее время значительное влияние на концентрацию естественного радиоуглерода в атмосфере оказали термоядерные взрывы. По некоторым оценкам [15], во время этих испытаний в атмосферу было выброшено в 1,5 раза больше ядер  $^{14}\text{C}$ , чем таковых содержалось в атмосфере до этих испытаний. По отношению к общему равновесному содержанию  $^{14}\text{C}$  на Земле, равному  $\sim 2,2 \cdot 10^{30}$  ядер, прирост на 1962 г. составил около 2,5% [15].

В связи с этим были проведены многочисленные определения содержания  $^{14}\text{C}$  в атмосфере, которые позволили выявить следующие основные закономерности. Во-первых, отмечены сезонные вариации для тропосферного  $^{14}\text{C}$  в северном полушарии. Наиболее интенсивные поступления  $^{14}\text{C}$  в тропосферу отмечались весной, что естественно связывалось с поступлением термоядерного  $^{14}\text{C}$  из стратосферы в толосферу в это время.

Было замечено, что максимальное содержание термоядерного  $^{14}\text{C}$  наблюдалось для северного полушария в 1963 г., а в дальнейшем происходило уменьшение его концентрации. Для южного полушария, где было относительно меньшее содержание  $^{14}\text{C}$ , его рост продолжался до 1966 г., после которого тропосфера стала-однородной по  $^{14}\text{C}$ . Последующее уменьшение количества атмосферного  $^{14}\text{C}$  с полупериодом выведения около 3,3 года происходило в результате обмена его с биосферой и главным образом из-за поглощения его поверхностью океана [15].

Биосфера. В процессе жизнедеятельности у всех организмов происходит постоянный обмен веществ с атмосферой, и поэтому в углерод биосферы проникает изотоп  $^{14}\text{C}$ . Удельная активность радиоуглерода современных образцов биосферы вследствие быстрого процесса обмена близка к атмосферной. Таким образом в живых организмах биосферы устанавливается равновесное содержание  $^{14}\text{C}$ .

По данным У. Либби, средняя удельная активность радиоуглерода природных образцов биосферы, которые взяты в разных географических районах, составляет 15,1 расп./мин на 1 г углерода. Согласно определениям Зюсса, она составляет меньшую величину —  $14,7 \pm \pm 0,4$  расп./мин на 1 г углерода [7]. Следует заметить, что вариации удельной активности радиоуглерода для современных образцов составляют 1,5–3,5% [17].

С момента прекращения обмена с окружающей средой количество радиоуглерода в объектах биосферы должно убывать в соответствии с законом радиоактивного распада. Этот закон позволяет определять абсолютный возраст углеродсодержащих геологических объектов. Период полураспада  $T_{1/2}$  для радиоуглерода равен  $5568 \pm 30$  лет. В резолюции пятой конференции по радиоуглеродному датированию (Кембридж, 1962) зафиксировано более точное значение:  $T_{1/2} = 5730 \pm 40$  лет. В целях сопоставимости датировок временно предложено пользоваться прежним периодом полураспада. В качестве исходного начала при отсчете абсолютного возраста по  $^{14}\text{C}$  принят 1950 г. Для унификации радиоуглеродных измерений американским национальным Бюро стандартов (NBS) принята радиоактивность щавелевой кислоты, равная 14,3 расп./мин на 1 г углерода ( $1,176 \cdot 10^{-10}\%$   $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ). С учетом промышленного эффекта (эффекта Зюсса) за эталон современного радиоуглерода принято 95% активности от стандарта NBS, и это составляет 13,56 расп./мин на 1 г углерода [16].

Применение  $^{14}\text{C}$  для датировок годовых колец деревьев выявило интересную особенность, заключающуюся в том, что в прошлом содержание  $^{14}\text{C}$  в атмосфере не оставалось строго постоянным, а было подвержено различным вариациям. Были найдены кратковременные флуктуации активности радиоуглерода с амплитудой 1–3% продолжительностью 100–200 и 1000 лет и длительные вариации от 2200 до 6000 лет, достигающие 8,5%. Хотя эти флуктуации не так велики, но для точности датировок древних образцов требуется введение соответствующих поправок [26]. Значительный интерес представляют причины таких флуктуаций и вариаций удельной активности радиоуглерода.

Кроме астрофизических явлений (вспышки сверхновых звезд, изменения магнитного поля Земли и т.п.), причинами флуктуаций могут быть сдвиги в равновесии основных обменных резервуаров углерода, вызванные климатическими факторами. Как мы упоминали, содержание углекислоты в атмосфере контролируется карбонатно-кальциевым равновесием в системе атмосфера–океан. Изменение средней температуры Мирового океана нарушает состояние равновесия и приводит к изменению содержания атмосферной углекислоты. При условии постоянства косми-

ческого излучения удельная активность радиоуглерода в атмосфере также должна измениться, а это, в свою очередь, повлияет на содержание  $^{14}\text{C}$  в биосфере. Используя аналитическую модель карбонатно-кальциевого равновесия в системе атмосфера—океан, У. Шелл показал, что уменьшение температуры Мирового океана на  $1^\circ\text{C}$  приводит к тому, что действительный возраст образцов должен быть на 90–100 лет больше возраста, определяемого методом  $^{14}\text{C}$ . Это означает увеличение концентрации  $^{14}\text{C}$  в атмосфере, но именно такое явление отмечается различными исследователями при сопоставлении датировок годовых колец деревьев с археологическими датами (до 2000 лет до нашей эры) [25].

Частью биосферы, существенной по своему значению, является почвенный покров планеты (педосфера). Он представляет собой уникальный продукт физического, геохимического и биохимического взаимодействия биосферы, литосферы, гидросферы и атмосферы. Масса гумуса почв на планете в пересчете на  $\text{CO}_2$  составляет  $4,3 \cdot 10^{12}$  т, что превышает в два раза его содержание в атмосфере. Образование гумусовой оболочки является этапом круговорота углерода на Земле. Продолжительность цикла оборота углерода, если принять во внимание его участие в образовании фитомассы, зоомассы и микробной массы в почвах, включая полную минерализацию почвенного гумуса, составляет в среднем 200–600 и, вероятно, не более 1000 лет [4]. Некоторая часть синтезированного органического вещества, однако, уходит из почвенного цикла углерода в осадочные породы (формирование торфа, углей и т.д.), и, таким образом, образование гумусового слоя является частью более общего планетарного круговорота углерода.

Формирование химического состава подземных вод и их изотопного состава проходит в значительной мере в результате взаимодействия инфильтрующейся влаги с веществом педосферы. С этой точки зрения представляются немаловажными и вопросы о времени начала почвообразовательного процесса на Земле, возрасте почв, содержании  $^{14}\text{C}$  в различных органических компонентах гумуса.

В связи с этим отметим, что длительность почвообразовательных процессов на суше оценивается в 300–400 млн. лет [4]. Эти процессы имели чрезвычайно сложную историю, их непрерывность многократно нарушалась тектоническими процессами, эрозией, морскими трансгрессиями и наступлением ледников. На большей части суши современный почвенный покров сформировался лишь во второй половине антропогена (1 млн лет). В северо-западной части Европы последний ледниковый период закончился около 10 тыс. лет назад, а в Скандинавии около 5–6 тыс. лет. Таким образом, продолжительность почвообразовательного процесса на ледниковых, послеледниковых и приледниковых отложениях составляет 5–10 тыс. лет.

В последние два десятилетия  $^{14}\text{C}$  стал применяться для определения абсолютного возраста почв. Метод основан на определении  $^{14}\text{C}$  в органическом веществе почвы: гумусе, карбонатах, угле и других объектах, содержащих углерод.

Многочисленные радиоуглеродные датировки почв позволили выявить следующие основные закономерности [4, 10, 24, 29]. Возраст гу-

муса почв, как правило, увеличивается от верхних горизонтов к нижним. Так, по данным Шерпенсила, возраст гумуса исследуемых почв черноземного и лугового типов увеличивался вниз по профилю от 350–2000 лет в верхнем горизонте до 5–5,5 тыс. лет на глубине 90–100 см. Подобная вертикальная картина наблюдалась и для низинных торфяников. Вместе с тем возраст гумуса подзолистой почвы оказался почти одинаков по профилю, причем на глубине 70–80 см его возраст не превышает 2,5 тыс. лет. Не было заметного возрастного различия гумуса по профилю для культурной почвы, возраст которой оказался равным около 1 тыс. лет.

Сходные закономерности старения по профилю почвы наблюдаются и в случае датировок по карбонатному материалу. Накопление  $\text{CaCO}_3$  в почвах проявляется как одна из стадий круговорота углерода и кальция, поэтому полагают, что возраст почв, определяемый по этой фракции, трудно интерпретировать. Следует заметить, что сравнение возраста почв аридной зоны, определяемого по углероду карбонатного материала и органики, показало, что датировка по карбонату в среднем оказывается на 3,6 тыс. лет древнее [29]. Отличие в возрасте наблюдается также для различных фракций почвенного гумуса. Полагают, что датировка по фракции гуминовых кислот более соответствует действительному возрасту почв [4]. Из рассмотрения данных по датировке почв можно заключить, что, в отличие от атмосферы, наземной растительности, животного мира, гумосфера не представляет собой столь однородного по содержанию  $^{14}\text{C}$  объекта.

Важнейшим геохимическим параметром гумосферы, как обменного резервуара углерода, является время оборота органического вещества. Этот параметр можно оценить, исходя из следующих данных: Ежегодное количество углекислоты, связываемое растительностью в процессе фотосинтеза, составляет  $9,36 \cdot 10^{16}$  г. Однако из этого количества возвращается ежегодно в форме  $\text{CO}_2$  при дыхании травяной и древесной растительности  $7,15 \cdot 10^{16}$  г. Масса углерода в гумосфере составляет  $1,1 \times 10^{18}$  г. Следовательно, среднее время оборота углерода в гумосфере  $\sim 200$  лет.

Существует представление, что в какой-то мере о верхнем пределе времени оборота органического вещества в почве можно судить на основе датировок гумуса верхних горизонтов [4]. Другая возможность оценки времени оборота органического вещества почв состоит в определении содержания  $^{14}\text{C}$  в углекислоте почвенного воздуха, поскольку эта углекислота является в основном продуктом разложения органики почвы. В качестве первого приближения к процессу круговорота органического вещества в почве можно воспользоваться так называемой экспоненциальной моделью. Вполне оправданно допустить следующее.

1. Скорость поступления органического вещества в почву равна скорости его разложения, и обе скорости постоянны во времени.
2. Измеряемая концентрация  $^{14}\text{C}$  представляет собой среднюю концентрацию его в углекислоте почвы.
3. Изменение концентрации  $^{14}\text{C}$  в почве вызвано только радиоактивным распадом.

Таблица 1

Концентрация  $^{14}\text{C}$  в почвенной углекислоте (Астраханская обл., д. Ниновка. Чернозем. Луговой ландшафт)

Время, место отбора и характеристика пробы	Отношение к современному стандарту	
	%	$\delta c$
IX 1968 г. Отбор почвенной углекислоты с поверхности $\sim 2,5 \text{ м}^2$ . Растительность при отборе удалена. Содержание $\text{CO}_2$ в пробе $\sim 0,5\%$	102	0,02
IX 1968 г. Отбор $\text{CO}_2$ из скважины в интервале 0,1 – 1,5 м, D = 20 см. Содержание $\text{CO}_2$ в пробе $\sim 1\%$	101	0,01
IX 1968 г. Отбор $\text{CO}_2$ из скважины в интервале 1,5 – 2,5 м, D = 20 см. Содержание $\text{CO}_2$ в пробе $\sim 1\%$	98	-0,02

Таблица 2

Концентрация радиоуглерода в атмосфере северного полушария

Время (год)	Концентрация $^{14}\text{C}$ , $\delta c^*$	Время (год)	Концентрация $^{14}\text{C}$ , $\delta c^*$
1850–1900	-0,015	1963	+0,60
1900–1954	-0,03	1964	+0,85
1955	+0,02	1965	+0,79
1956	+0,05	1966	+0,68
1957	+0,10	1967	+0,60
1958	+0,15	1968	+0,55
1959	+0,26	1969	+0,45
1960	+0,25	1970	+0,40
1961	+0,20	1971	+0,35
1962	+0,36		

4. Концентрация  $^{14}\text{C}$  на входе в гумосферу равна концентрации в атмосфере.

Уравнением, описывающим указанный процесс, будет

$$\frac{dc}{dt} = \lambda c^* - (\lambda_p + \lambda) c, \quad (1)$$

где  $c$  – концентрация  $^{14}\text{C}$  на выходе (почва);  $c^*$  – концентрация  $^{14}\text{C}$  на входе (атмосфера);  $\lambda_p$  – константа радиоактивного распада  $^{14}\text{C}$ ;  $\lambda$  – среднее время пребывания углерода в гумосфере.

Таблица 3

Концентрация радиоуглерода в почвенной углекислоте в зависимости от времени пребывания органического вещества в почве (расчетные данные на ЭВМ)

Концентрация радиоуглерода, $\delta c$	Время пребывания, $1/\lambda$ лет	Концентрация радиоуглерода, $\delta c$	Время пребывания, $1/\lambda$ лет
0,583	3	0,0263	100
0,547	4	0,0213	110
0,510	5	0,0169	120
0,470	6	0,0130	130
0,404	8	0,0096	140
0,376	9	0,0065	150
0,351	10	0,0036	160
0,309	12	0,0010	170
0,260	15	-0,0014	180
0,234	17	-0,0059	200
0,203	20	-0,0109	225
0,164	25	-0,0155	250
0,136	30	-0,0197	275
0,116	35	-0,00936	300
0,100	40	-0,0274	325
0,0763	50	-0,0310	350
0,0603	60	-0,034	375
0,0486	70	-0,038	400
0,0396	80	-0,44	450
0,0323	90	-0,050	500

Решение этого уравнения можно записать в виде

$$c(t) = \lambda \int_{\infty}^t c^*(t') e^{-(\lambda + \lambda_p)(t - t')} dt' . \quad (2)$$

Если ввести обозначение  $\delta c = \frac{c - c_0}{c}$ , где  $c_0$  равновесная концентрация  $^{14}\text{C}$  в атмосфере, а  $t_0$  — момент времени до эффекта Зюсса (1850 г.), то выражение (2) можно преобразовать:

$$\delta c(t) = -\frac{1}{1 - \lambda/\lambda_p} + \lambda \int_{t_0}^t \delta c^*(t') e^{-(\lambda + \lambda_p)(t - t')} dt' . \quad (3)$$

Отбор почвенной углекислоты для определения времени оборота органического вещества по уравнению (3) был проведен нами для черноземной гидроморфной почвы лугового ландшафта. Методика отбора в поле требуемого количества почвенного воздуха заключалась в медленной и контролируемой откачке его мембранным насосом в реверсивную емкость с последующей компрессией в баллоны малой емкости. В лабора-

торных условиях из углекислоты почвенного воздуха проб синтезировался метан, которым заполнялся пропорциональный счетчик низкофоновой установки для радиоуглеродного анализа. Статистическая погрешность измерения активности  $^{14}\text{C}$  составляла около 1%. Результаты измерений и краткая характеристика проб приведены в табл. 1. В качестве "входной" функции ( $\delta c^*$ ) использованы значения концентрации  $^{14}\text{C}$  в атмосфере северного полушария. Эти значения концентрации  $^{14}\text{C}$ , составленные на основе литературных данных, приведены в табл. 2.

Время оборота органического вещества в почве ( $1/\lambda$  лет) было вычислено на ЭВМ по соотношению (3) для различных значений концентрации  $\delta c$  с использованием указанных выше значений  $\delta c^*$  (табл. 3). Полученным экспериментальным данным  $\delta c$  (0,02; 0,01–0,02) в соответствии с этой таблицей отвечают следующие значения  $1/\lambda$ : 110, 130 и 275 лет. Можно полагать, что при всех неблагоприятных случаях время оборота органического вещества в почве лежит в пределах от 50 до 300 лет.

### ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ $^{14}\text{C}$ В ГИДРОСФЕРЕ

**Мировой океан.** Образующийся в атмосфере радиоуглерод, в том числе и термоядерных испытаний, поступает в земную биосферу и поверхностные воды океана. По оценке Г. Крейга, около 82% атмосферного  $\text{CO}_2$  поступает в океан и только 18% в земную биосферу. В земной биосфере фиксированный процессом фотосинтеза углерод довольно быстро возвращается в атмосферу в результате дыхания и разложения в гумусфере. Наблюдающийся спад активности бомбового  $^{14}\text{C}$  в атмосфере обязан почти всецело эффекту обмена атмосферной углекислоты с поверхностью океана. Были предприняты многочисленные попытки определить время этого обмена. В табл. 4 приводятся оценки этой величины, полученные некоторыми исследователями на основе использования различных природных эффектов [15].

В отличие от атмосферы, в которой происходит довольно быстрое перемешивание  $^{14}\text{C}$ , океан не представляется столь однородным из-за наличия различных по длительности циркуляционных процессов водных масс. По изменению содержания  $^{14}\text{C}$  в океане обычно прослеживается хорошо перемешиваемый поверхностный слой, который простирается до глубин 50–100 м. Ниже этого слоя наблюдается уменьшение градиента концентрации  $^{14}\text{C}$  [15]. Типичное распределение концентрации  $^{14}\text{C}$  по глубине океана иллюстрируется на рис. 1, на котором представлен радиоуглеродный профиль для северной части Тихого океана.

Ввиду довольно быстрого обмена атмосферной углекислоты с поверхностью океана следовало ожидать, что содержание  $^{14}\text{C}$  в поверхностных водах отражает те изменения содержания  $^{14}\text{C}$  в атмосфере, которые связаны с термоядерными испытаниями.

На рис. 2 показана картина изменения содержания  $^{14}\text{C}$  в поверхностных водах Тихого океана, составленная по данным разных авторов Г. Бином и Г. Зюссом [11]. Можно видеть, что наблюдается как рост концентрации  $^{14}\text{C}$  в поверхностных водах во времени, так и отличие

Таблица 4

Среднее время обмена атмосферной углекислоты с океаном

Авторы	Используемый эффект		
	Естественный $^{14}\text{C}$	Индустриальный эффект	Термоядерных испытаний $^{14}\text{C}$
Арнольд, Андерсон	10–20 лет	~ 20 лет	
Бин и Зюсс			25 лет
Болин и Эрикссон		5 лет	
Крейг	$7 \pm 3$ лет		
Фергюссон		~ 2 года	
Мюнх, Розен			5–4 года
Нидал			4,5 лет
Рафтер, Фергюссон			1,7 лет
Ревел, Зюсс	$> 7$	~ 10 лет	
Янг и Ферхолл			4 года

концентрации  $^{14}\text{C}$  для северного и южного полушарий. Однако выход глубинных вод на поверхность с низким содержанием  $^{14}\text{C}$  у экватора и  $40^\circ$  с.ш. также достаточно заметен.

Радиоуглеродный метод оказывается весьма эффективным при изучении глобальной циркуляции водных масс в океане. У. Брокер провел детальные исследования концентрации  $^{14}\text{C}$  в водных массах Атлантического океана [12]. Было обнаружено увеличение содержания  $^{14}\text{C}$  в поверхностных водах от юга к северу, причем в Антарктике содержание  $^{14}\text{C}$  на 120%, а в Северной Атлантике на 50% ниже, чем в "прединдустриальной" атмосфере. Глубокие водные массы высоких широт в южном полушарии имеют более низкое содержание  $^{14}\text{C}$ , чем в северном. Обнаружен слой воды между 1200 и 2400 м в восточной части Северной Атлантики с относительно высоким содержанием  $^{14}\text{C}$ , что можно объяснить проникновением молодых водных масс в старые глубокие воды Северной Атлантики. Оказалось также, что западная часть бассейна Северной Атлантики имеет содержание  $^{14}\text{C}$  на 20% меньше, чем восточная. На основе данных о содержании  $^{14}\text{C}$  предложена стационарная модель, согласно которой среднее время пребывания основных водных масс Северной Атлантики ниже 600 м составляет около 650 лет. Соответствующее время пребывания океанических вод Антарктиды составляет менее 350 лет. В предложенной авторами модели допускается, что Атлантический и Тихий океаны связаны через Северный Ледовитый океан и среднее время пребывания глубоких водных масс Тихого океана не превышает более чем на 30% соответствующее время пребывания масс Атлантического океана.

Природные воды суши. Природные воды суши по своему происхождению в основном представляют атмосферные осадки. Наибольшее практическое значение имеют слабо минерализованные воды, ионный состав которых представлен главным образом гидрокарбонатами кальция

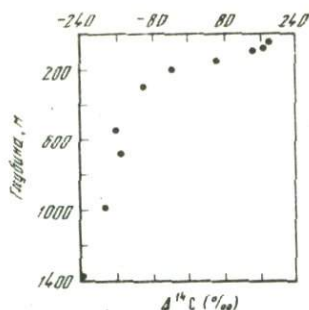


Рис. 1. Вертикальный профиль концентрации  $^{14}\text{C}$  для северной части Тихого океана ( $47^\circ$  с.ш.,  $132^\circ$  в.д.) (1967 г.)

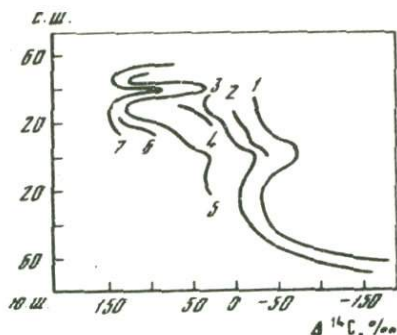
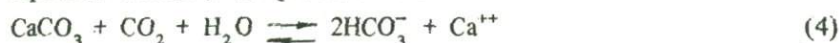


Рис. 2. Изменение концентрации  $^{14}\text{C}$  для поверхностных вод Тихого океана (между  $140^\circ$  з.д. и  $170^\circ$  в.д.) за 1957–1966 гг.

1 – 1957–1958 гг.; 2 – 1960 г.; 3 – 1961 г.; 4 – 1962 г.; 5 – 1964 г.; 6 – 1965 г.; 7 – 1966 г.

и магнезия. В современных условиях, как мы отмечали, лишь небольшая часть гидрокарбонатов появляется в результате метаморфизации изверженных пород. Карбонатные породы (известняк, мергель, доломиты) служат основным источником ионов. Вследствие незначительного парциального давления  $\text{CO}_2$  в атмосфере (0,03%) осадки содержат небольшое количество бикарбонат-иона, однако проходя через верхний почвенный слой, вода обогащается гидрокарбонатом. Поэтому столь велика роль почв в формировании химического и изотопного состава воды. Исследования показывают, что максимальное содержание углекислоты в почвенном воздухе отмечается не в верхних горизонтах почвы, а в более глубоких. Так, для тяжелоглинистой почвы в верхнем 30-сантиметровом слое в холодное время года содержание  $\text{CO}_2$  составляет 0–1%, а в теплое 1–2%, однако на глубине 90–180 см концентрация углекислоты в течение года составляет 8–12%, а в отдельные сезоны достигает 14% и более. В почвах, богатых свежим органическим веществом, содержание углекислоты в теплое время года составляет 3–9%. В них обнаружена та же тенденция: содержание в почвенном воздухе на глубине 75–150 см в 1,5–2 раза выше, чем в верхнем (30–50 см) слое [4].

Принято считать, что реакция типа



является доминирующей в формировании химического и изотопного состава грунтовой воды. При этом полагают, что карбонат, участвующий в этой реакции, происходит из почвоматеринской породы с изотопным составом  $\delta^{13}\text{C}$ , близким к нулю, и не содержит  $^{14}\text{C}$ . Почвенная углекислота, напротив, содержит концентрацию  $^{14}\text{C}$ , близкую к равновесной в атмосфере, и обогащена легким изотопом углерода ( $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ ). В соответствии с этим бикарбонат грунтовых вод должен содержать

концентрацию  $^{14}\text{C}$ , равную половине ее равновесного содержания в биосфере, и  $\delta^{13}\text{C} = -12,5\text{‰}$ .

Исследуя изотопное содержание  $\delta^{13}\text{C}$  в воде при ее движении, можно оценить обмен между карбонатом вмещающих пород и карбонатом раствора, а также ввести поправку на изменение концентрации  $^{14}\text{C}$  за счет этого эффекта.

Как показали исследования грунтовых вод, содержание  $^{14}\text{C}$  в них отличается от принятой выше простой модели и оказывается выше  $0,5c_0$  ( $c_0$  — равновесное содержание  $^{14}\text{C}$  в биосфере). Предложен ряд соотношений, основанных на положениях химии карбонатов и определения содержания стабильных изотопов углерода, для внесения соответствующих поправок [22, 27].

Вместе с тем уместно отметить, что содержание радиоуглерода в почвенных карбонатах не равняется нулю, как предполагается. М. Гей, например, отмечал, что радиоактивность карбоната почв составляет 2–70% от уровня "современного" углерода [13]. В работе [29] была найдена корреляция между возрастом гумуса и карбонатом исследуемых почв. Оказалось, что в среднем карбонаты на 3600 лет древнее гумуса. С другой стороны, возраст в целом не отличается значительно от равновесной концентрации в биосфере ( $c_0$ ), и, таким образом, можно считать, что содержание  $^{14}\text{C}$  в бикарбонате грунтовых вод будет около  $0,8c_0$ . Как было показано на большом экспериментальном материале для грунтовых вод различных географических зон, начальная концентрация радиоуглерода действительно составляет  $85 \pm 5\%$  от современного биогенного уровня [28].

## ПРИМЕНЕНИЕ $^{14}\text{C}$ В ГИДРОГЕОЛОГИИ

Применение  $^{14}\text{C}$  для датирования подземных вод основывается на тех же допущениях, что и метод определения абсолютного возраста объектов биосферы. Предполагается, что в поверхностной зоне вода имеет определенную равновесную концентрацию  $^{14}\text{C}$ , которая убывает по закону радиоактивного распада после выхода воды из этой зоны и движения по пласту.

Возраст воды  $T_a$  находят из уравнения радиоактивного распада

$$T_a = 1/\lambda \ln \frac{c_0}{c}, \quad (4)$$

где  $c_0$  — равновесная (начальная) концентрация  $^{14}\text{C}$ ,  $c$  — измеренная концентрация;  $\lambda$  — постоянная радиоактивного распада  $^{14}\text{C}$ .

Следует отметить, что возраст воды, определяемый по этому уравнению, эквивалентен времени водотока ее от дневной поверхности, поскольку, как правило, все подземные воды берут начало от атмосферных осадков. Вопрос о равновесной концентрации ( $c_0$ ) и внесении поправок при определении абсолютного возраста связан со знанием геохимии карбонатов в процессе формирования и движения воды.

Другое применение  $^{14}\text{C}$  заключается в том, что возможно найти скорость движения воды по изолированному водоносному пласту на основе измерения содержания  $^{14}\text{C}$  в различных точках по направлению движения воды. Причем знание начальной концентрации ( $c_0$ ) не является в этом случае столь необходимым. Конечно, скорость движения подземных вод может быть определена и традиционными гидрогеологическими методами (например, по закону Дарси), однако следует иметь в виду, что применение радиоактивных изотопов для этой цели обеспечивает не косвенное, а прямое определение скорости.

Следующая интересная возможность применения  $^{14}\text{C}$  в гидрогеологии заключается в том, что возраст воды, определяемый по уравнению (4), может быть увязан с таким гидрогеологическим параметром, как среднее время водообмена природного резервуара. Подробно этот вопрос исследован Д. Лалом [18]. Им показано, что для многих реальных гидрогеологических моделей

$$T_a = 1/\lambda \ln (1 + \lambda T), \quad (5)$$

где  $T$  – среднее время водообмена;  $T_a$  – возраст воды, определяемый по уравнению радиоактивного распада.

Из приведенного выше выражения можно видеть, что время водообмена  $T$  всегда больше радиоактивного возраста  $T_a$ . Однако эта разница существенна в случае  $T_a \gg 1/\lambda$  и не имеет практического значения при  $T_a < 1/\lambda$ .

Одной из реальных природных гидрогеологических моделей является модель протяженного водного резервуара, питание которого осуществляется с дневной поверхности. Типичным примером такого резервуара являются линзы пресных вод. Здесь обычно не обнаруживается изменение в возрасте вод в горизонтальном направлении, а лишь с глубиной залегания воды. С учетом этой закономерности было выведено [28] простое соотношение, связывающее питание  $q$  с возрастом воды на глубине резервуара  $H$ :

$$q = \frac{aH}{T_h} \ln \frac{H}{H-h}, \quad (6)$$

где  $H$  – глубина резервуара;  $h$  – расстояние от зеркала грунтовых вод;  $a$  – пористость вмещающих пород;  $T_h$  – возраст.

Классический линзовый бассейн, достаточно хорошо изученный традиционными гидрогеологическими методами, был исследован с помощью  $^{14}\text{C}$ . Оказалось, что величина питания, полученная по указанному выражению, согласуется с действительным вкладом выпадающих осадков [28].

Для получения информации о закономерностях движения вод в сложных гидрогеологических бассейнах целесообразно комбинировать применение стабильных и радиоактивных изотопов. Стабильные изотопы водорода и кислорода являются идеальными индикаторами происхождения воды, а радиоактивные (тритий, радиоуглерод и т.п.) позволяют оценить временной масштаб явлений [14].

С целью иллюстрации применения  $^{14}\text{C}$  для выявления условий формирования, темпах водообмена, закономерностей движения рассмотрим данные радиоуглеродного анализа подземных вод Московского артезианского бассейна и Ясханской линзы пресных вод.

Московский артезианский бассейн. Известно, что в геолого-структурном плане Московский артезианский бассейн занимает юго-западную часть Московской синеклизы и охватывает площадь около 360 тыс. км<sup>2</sup>. На северо-западе, западе и юге гидрогеологическая граница бассейна проходит по гидравлическому водоразделу глубоких подземных вод девонских отложений и в основном совпадает со структурной границей Московской синеклизы. С востока артезианский бассейн ограничивается Окско-Цнинским валом. На севере и северо-востоке граница Московского артезианского бассейна проводится по распространению пермских отложений.

Пресные подземные воды, используемые для водоснабжения, на большей части территории Московского артезианского бассейна заключены в отложениях каменноугольного возраста.

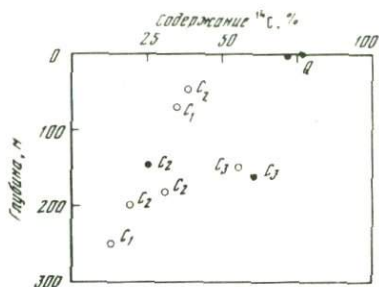
Воды четвертичных отложений на территории бассейна распространены повсеместно. Мощность пресных вод артезианского бассейна составляет в среднем 200–250 м. По характеру залегания и гидрогеологическим особенностям Московский артезианский бассейн в пределах распространения пресных вод относят к типу открытых артезианских бассейнов с благоприятными условиями питания, стока, разгрузки и формирования ресурсов подземных вод. Питание водоносных горизонтов осуществляется по всей территории бассейна путем инфильтрации атмосферных осадков преимущественно на междуречном пространстве, и движение подземных вод определяется дренирующим воздействием речных систем. По существующим представлениям, всю толщу пресных вод Московского артезианского бассейна относят к зоне интенсивного водообмена, средний срок возобновления подземных вод которой составляет около 200 лет [5]. Атмосферные осадки в среднем по всему бассейну составляют 680 мм/год и в основном расходуются на испарение (450 мм/год). Из общей величины стока поверхностный сток составляет 140 мм/год. Подземный сток бассейна равен в среднем 90 мм/год, из которых 60 мм/год приходится на подземный сток в реки и 30 мм/год — на глубокую составляющую подземного стока [5].

Анализ содержания  $^{14}\text{C}$  в водах бассейна был проведен для ряда эксплуатационных скважин по каменноугольным отложениям ( $c_3$ ,  $c_2$ ,  $c_1$ ) в северо-западном направлении по линии Вышний Волочек—Калинин—Клин—Солнечногорск—Зеленоград. Результаты анализа представлены в табл. 5. Заметим, что содержание  $^{14}\text{C}$  в пробах воды выражено в процентах по отношению к современному равновесному содержанию углерода в биосфере, т.е. величине  $c_0$ . Вместе с тем содержание  $^{14}\text{C}$  в водах четвертичных отложений составляет, по-видимому, 75% от этого уровня (см. анализ проб из р. Волги и родника ст. Храпуново). В соответствии с этой величиной по уравнению радиоактивного распада вычислен возраст вод (см. табл. 5).

Таблица 5  
Содержание  $^{14}\text{C}$  в природных объектах

Время отбора образца (месяц, год)	Место и характеристика отбора	Отношение к стандарту, %	Возраст, число лет
VIII 1969	Оз. Валдай, поверхность	55	
VIII 1969	Оз. Селигер, поверхность	135	
VIII 1969	Вышний Волочек, водохранилище, поверхность	110	
VIII 1969	Вышний Волочек, скв. 566, ул. Московская и Желябова, горизонт, $c_2$ , глубина 46 м	39	5250
VIII 1969	Вышний Волочек, скв. 624, хлебо- завод, горизонт $c_1$ , глубина 71 м	35	6100
VIII 1969	р. Волга, Калинин, поверхность	77	
VIII 1969	Калинин, скв. 9, хлебозавод, горизонт $c_2$ , глубина 148 м	25	8850
VIII 1969	Клин, скв. 2-61. Главная насосная станция, горизонт $c_3$ , глубина 150 м	56	2350
VIII 1969	Клин, скв. 6, горизонт $c_2$ , глубина 181 м	31	7100
VIII 1969	Солнечногорск, скв. 1677, дом отдыха Художественного фонда, горизонт $c_3$ , глубина 159 м	61	1650
VIII 1969	Зеленоград, скв. 2; 2-ой узел, горизонт $c_2$ , глубина 203 м	20	1050
VIII 1969	Зеленоград, скв. 3; 2-ой узел, горизонт $c_1$ , глубина 251 м	14	13500
1971	ст. Храпуново, Московская обл., родник	72	
1971	ст. Храпуново, Московская обл., скв., глубина 90 м	40	
1971	Атмосферная углекислота, г. Москва	134	
1971	Древесина сосны, 1850 г.	98	
X 1969	Яханская линза пресных вод Туркмени, скв. 44 (пресн.), глубина 67-85 м	$26 \pm 3$	8 тыс.
X 1969	То же, скв. 44 (солен.), глубина 103-113 м	$26 \pm 3$	8 тыс.
X 1969	Яханская линза пресных вод Туркмени, скв. 3 (пресн.), глубина 65-80 м	$29 \pm 2$	7 тыс.
X 1969	То же, скв. 3 (солен.), глубина 102-111 м	$29 \pm 2$	7 тыс.
X 1969	То же, колодец 25 (пресн.)	$32 \pm 5$	6 тыс.
X 1969	То же, скв. 336 (пресв.), поверхность	$72 \pm 3$	совр.
X 1969	То же, озеро (солен.), поверхность	$66 \pm 5$	совр.
X 1969	То же, колодец, поверхность	$71 \pm 3$	совр.

Рис. 3. Содержание  $^{14}\text{C}$  в подземных водах Московского артезианского бассейна в зависимости от глубины отбора проб



Из данных изотопного анализа видно, что существует вертикальная возрастная стратификация водоносных горизонтов. Для подземных вод, взятых из отложений верхнего и среднего карбона г. Клина, это различие наиболее значительно. Наблюдается тенденция уменьшения содержания  $^{14}\text{C}$  (т.е. увеличение возраста) с глубиной отбора проб. Эта тенденция проявляется более четко для вод отложений нижнего и среднего карбона (рис. 3). Таким образом, в соответствии с данными содержания  $^{14}\text{C}$  эти водоносные горизонты представляют более единую водоносную систему, чем воды верхнего карбона.

Возрастное различие для подземных вод, отобранных из скважин среднего и нижнего карбона г. Зеленограда, незначительно. Эти воды, безусловно, следует отнести к категории "древних" (возраст  $\sim 10$  тыс. лет).

Для верхнего карбона г. Клина и г. Солнечногорска наблюдается высокое содержание  $^{14}\text{C}$  в отобранных пробах вод, что может служить указанием на современное пополнение в этой области бассейна. Не исключено, что в этом водоносном горизонте, кроме близкого расположения области питания, существует значительное просачивание современных вод в результате отбора вод крупными водозаборами. Данные содержания  $^{14}\text{C}$  в пробах вод из скважин г. Клина указывают на связь водоносного горизонта среднего карбона с верхним.

По формуле (6) можно грубо оценить минимальную величину питания глубокой составляющей подземных вод. Если принять: коэффициент пористости пород  $\sim 0,3$ , мощность водоносных пластов 250–300 м, то эта величина составит около 10 мм/год. Она, как видно, несколько меньше той, которая получена традиционными региональными балансовыми расчетами, но не выходит за пределы возможного.

Ясханская линза пресных вод Туркмении, площадь которой по зеркалу в пределах контура вод с минерализацией до 1 г/л составляет около 1800 км<sup>2</sup>, занимает почти всю центральную часть Приузбойских Каракумов, представляющих собой типичную песчаную пустыню. В плане линза имеет эллипсоидную форму с протяженностью длинной оси около 65 км и максимальной шириной около 30 км.

Бурением установлено, что почти по всей площади линзы пресные воды залегают на соленых без водоупора. В литологическом составе водосодержащих пород линзы преобладают пески, обладающие

хорошими фильтрационными свойствами. Уклон зеркала грунтовых вод в центральной части линзы не превышает 0,0002. Подземный сток пресных вод линзы составляет 190–270 л/с и осуществляется в русло Узбоя, которое представляет собой речную долину, сформировавшуюся в позднехвалынское время. Питание пресных вод линзы обеспечивается поступлением влаги с дневной поверхности и равняется в первом приближении современному стоку в долину Узбоя [6].

Результаты анализа естественного радиоуглерода в пробах воды, отобранных в Ясханском линзовом бассейне, приведены в табл. 5. Следует заметить, что образцы воды отобраны вдоль главной оси линзы от центральной части к периферии. Содержание  $^{14}\text{C}$  в пробах воды выражено в процентах по отношению к современному стандарту. Начальное содержание  $^{14}\text{C}$  в водах линзы принято равным 70% от стандарта, поскольку такое содержание  $^{14}\text{C}$  обнаружено в образцах воды, взятых из зоны зеркала линзы. В соответствии с этой величиной оценен возраст образцов воды линзы; он составляет 7–8 тыс. лет. Поскольку содержание трития в указанных водах составило около 2–3 Т.Е., вода основного тела линзы с уверенностью может быть отнесена к древним водам.

Оценим естественные ресурсы пресных вод линзы на основе радиоуглеродных данных и стационарной равновесной модели. Питание линзы, как известно из гидрогеологических исследований, происходит с дневной поверхности и приблизительно равняется стоку в долине Узбоя.

Будем предполагать, что единственный фактор, который уменьшает содержание радиоуглерода в резервуаре, — это радиоактивный распад  $^{14}\text{C}$  в нем и удаление  $^{14}\text{C}$  в стоке. Для расчета примем следующие значения параметров: мощность пресных вод линзы  $H = 60$  м, средняя величина пористости  $a = 0,3$ , среднее содержание  $^{14}\text{C}$  в водах линзы  $\bar{c} \approx 30\%$ . Тогда из соображений баланса  $^{14}\text{C}$  нетрудно составить соотношение:

$$q(c_0 - \bar{c}) = aH\bar{c}\lambda,$$

где  $q$  — величина питания линз;  $\lambda$  — постоянная радиоактивного распада. Из этого уравнения следует, что величина питания составляет около 1,6 мм/год ( $\sim 100$  л/с).

Для открытых резервуаров, наполняющихся за счет выпадения осадков или другой поверхностной воды, наблюдается возрастное залегание вод с глубиной. С учетом этой закономерности было выведено соотношение, связывающее питание резервуара с возрастом воды на определенной глубине [28]. Оценка питания линзы по этому соотношению приводит к искомой величине питания, равной 2,3 мм/год. По геофизическим данным, средний поток влаги, определяющий питание линзы, составляет также несколько мм в год.

Таким образом, величина естественных ресурсов пресных вод линзы, определяемая на основе данных радиоуглеродного анализа, достаточно хорошо согласуется с гидрологическими и геофизическими оценками. Однако для оценки с помощью метода  $^{14}\text{C}$ , как можно

заметить, не требуется проведения обширных гидрогеологических и геофизических исследований бассейна и достаточным оказывается проведение радиоуглеродного анализа всего лишь нескольких представительных проб воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Болин Б. Круговорот углерода. — В кн.: Биосфера. М., "Мир", 1970.
2. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М., "Недра", 1968.
3. Девириц А.Л. Радиоуглерод в атмосфере Земли в период Тунгусской катастрофы и в прошлом. — В кн.: Астрофизические явления и радиоуглерод. Тбилиси, Изд-во ТГУ, 1969.
4. Ковда В.А. Абсолютный возраст почвы и методы его определения. — В кн.: Основы учения о почвах. М., "Наука", 1973.
5. Лебедева Н.А. Роль подземных вод в формировании водного баланса Московского артезианского бассейна. — В кн.: Подземный сток и методы его исследования. М., "Наука", 1972.
6. Линзы пресных вод пустыни. М., "Наука", 1963.
7. Серебрянный Л.Р. Применение радиоуглеродного метода в четвертичной геологии. М., "Наука", 1965.
8. Ферронский В.И., Дубинчук В.Т., Поляков В.А. и др. Природные изотопы гидросферы. "Недра", 1975.
9. Хаксель О., Шуман Г. Возникновение радиоактивных ядер под действием космического излучения. — В кн.: Ядерная геофизика. М., "Мир", 1964.
10. Шарпенсил Г.В. Радиоуглеродное датирование почв. Почвоведение, 1971, № 1.
11. Bien G., Suess H. Transfer and exchange of  $C^{14}$  between the atmosphere and the surface water of the Pacific Ocean. — In: Radioactive dating and methods of low-level counting. IAEA-INIS, Vienna, 1967.
12. Broecker W.S., Gerard R., Ewing M., Heesen B.C. Natural radiocarbon in the Atlantic Ocean. — J. Geophys. Res., 1960, v. 55, N 9.
13. Geyh M.A. Carbon-14 concentration of line in soil and aspects of the carbon-14 dating of ground water. — Isotope hydrology. IAEA-INIS, Vienna, 1970.
14. Davis G.H., Payne B.R., Dincer T. e.a. Seasonal variations in the tritium content of ground waters of the Vienna Basin. — Isotopes in hydrology. IAEA-INIS, Vienna, 1967.
15. Fairhall A.W., Young Y.A. Radiocarbon in the environment. — In: Radionuclides in the environment. — Adv. Chem. Ser., 1970, N 93.
16. Godwin H. Half-life of radiocarbon. — Nature, 1962, v. 195, N 4845.
17. Hautarmans I., Suess H.E., Munk W. Effect of industrial fuel combustion on the carbon-14 level of atmospheric  $CO_2$ . — In: Radioactive dating and methods of low-level counting. IAEA-INIS, Vienna, 1967.
18. Lal D., Nisarnpurkar V.N., Rama S. Silicon-32 Hydrology. — Isotopes in hydrology. IAEA-INIS, Vienna, 1970.
19. Libby W.F. Radiocarbon Dating. — Univ. Chicago Press, 1955.
20. Libby W.F. History of radiocarbon dating. — In: Radioactive dating methods of low-level counting. IAEA-INIS, Vienna, 1967.
21. Mackay C., Pandow E., Wolfgang R. On the chemistry of natural radiocarbon. — J. Geophys. Res., 1963, v. 68, N 13.

22. *Pearson F.J., White D.* Carbon-14 ages and flow rates of water in Carriso Sand, Atascosa County, Texas. – *Water Resour. Res.*, 1967, v. 3.
23. *Peters E.* Cosmic-ray produced radioactive isotopes as tracers for studying large-scale atmospheric circulation. – *J. Atmos. and Terr. Phys.*, 1959, v. 13, N 1.
24. *Scharpensell N.W.* University of Bonn natural radiocarbon measurement IV. – *Radiocarbon*, 1971, v. 13, N 2.
25. *Schell W.R., Fairhall D.W., Harp C.D.* An analytic model of carbon-14 distribution in the atmosphere. – In: *Radioactive dating and methods of low-level counting*. IAEA-INIS, Vienna, 1967.
26. *Stuiver M., Suess H.E.* On the relations between radiocarbon dates and true sample ages. – *Radiocarbon*, 1966, v. 8, N 1.
27. *Tamers M.A.* C<sup>14</sup> dating with the liquid scintillation counter a total synthesis of the benzene solvent. – *Science*, 1960, v. 132, N 3422.
28. *Vogel I.C.* Investigation of groundwater flow with radiocarbon. – *Isotopes in Hydrology*, IAEA-INIS, Vienna, 1967.
29. *Williams G.E., Polach H.A.* The evolution of C<sup>14</sup> ages for carbonate from the arid zone. – *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1969, N 7.

ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ  $^{14}\text{C}$ 

Режим воды суши определяется климатом и состоянием земной поверхности. Существует ряд гипотез относительно изменений климата, которые объясняют эти изменения причинами, носящими как периодический, так и эпизодический случайный характер.

Рестаурация теплового и водного режима суши усложняется тем, что материалы, которые при этом используются, и методы их обобщения имеют в основном качественный характер.

Наиболее полным исследованием по изменению увлажненности северного полушария является работа А.В. Шнитникова [11], в которой использованы материалы по динамике ледников, данные о погребенных почвах, археологические данные и т.д. Полученная им схема выявляет многовековую ритмичность в 1800–2000 лет.

Нахождение данных, которые позволили бы дать не только качественную, но и количественную характеристику водного и теплового режима, можно отнести к одной из центральных задач восстановления прошлого Земли. В этом отношении Г.П. Калинин [5] был рассмотрен такой фактор, как уровень бессточных озер, который является естественным индикатором климатических условий, находясь в определенной связи с притоком воды в озеро и расходом из него (испарением), описываемой выражением

$$H_t = H_0 + \int_{t_0} (R - Z) dt,$$

где  $H_t$  — уровень озера в момент  $t$ ;  $H_0$  — уровень в начальный момент  $t_0$ ;  $R$  — количество воды, поступающей на единицу площади в единицу времени;  $Z$  — испарение с единицы площади в единицу времени.

Таким образом, любое изменение климатических условий приведет к изменению площади озера. При этом новая площадь будет связана с климатическим фактором следующим образом:

$$F = \frac{Q}{Z - X},$$

где  $X$  — величина осадков;  $Q$  — величина притока поверхностных и подземных вод.

В качестве примера Г.П. Калинин было рассмотрено Каспийское море. В период максимальной стадии верхнехвалынской трансгрессии уровень моря был выше современного на 28 м, а площадь в 1,5 раза больше. Это объясняется тем, что в верхнехвалынское время сток был

больше, а испарение меньше на 25%, так как среднегодовая температура была ниже на 3—4° [5].

Таким образом, построением схемы изменения уровня озера во времени дает возможность определить изменение теплового и водного режима его бассейна, выявить ритмичность этих изменений и связать их с общим изменением климата на Земле.

Применение радиоуглеродного метода для решения этой задачи основано на возможности датировки абсолютного времени осадков, содержащих углерод, выведенный из кругооборота в результате биологических и химических процессов.

Концентрация  $^{14}\text{C}$  в осадках будет зависеть от начальной концентрации  $c_0$  и от времени, прошедшего с момента выведения:

$$C = c_0 e^{-\lambda t}.$$

В зависимости от точки отбора образцов можно выделить несколько взаимосвязанных направлений в реставрации колебания уровня озера или моря: датировку древних береговых террас, датировку образцов, отобранных в зоне периодического затопления, и датировку определенных этапов развития моря.

Датировка древних береговых террас. В момент трансгрессивных и регрессивных стадий, когда уровень моря достигал определенного положения и в течение некоторого времени почти не изменялся, происходило формирование береговых террас, соответствовавших этому уровню. При этом углеродсодержащий материал, входящий в эти древние образования, может быть самым разнообразным. Так, М.Г. Гросвальдом и А.П. Девирцем [2, 3] при датировке древних береговых террас на Земле Франца-Иосифа были использованы древесина, плавник и водорослевый торф. Р. Никольс [16] датировал морскую террасу пролива Мак-Мердо по останкам тюленя, погребенного в осадках. Но наиболее часто в качестве хронологической основы используют ракушки моллюсков [12, 14].

Такая датировка уровня имеет определенные преимущества, поскольку сразу известно, какому времени он соответствует. Однако в этом случае может возникнуть ошибка, связанная с наличием в датируемой террасе материала, образованного следующей трансгрессивной стадией, особенно когда ее уровень близок к предшествующему.

Датировка осадков в прибрежной, периодической и затопляемой зоне позволяет при учете комплекса факторов (геолого-геоморфологических, почвенных, гидрогеологических, ботанических и др.) наиболее точно определить временные границы и изменение уровня трансгрессивно-регрессивных стадий. В этом случае наряду с датировкой морских отложений, связанных с трансгрессивной стадией, появляется возможность датировки регрессивной по другому углеродсодержащему материалу (гни деревьев, погребенные почвы, торфяники). Так, в работе [13] на основании более сотни радиоуглеродных датировок торфяников, взятых из древних береговых образований, построили кривую эвстатического колебания уровня моря.

Наиболее удобными местами для датировки таким способом являются прибрежные низины, где за береговыми валами создаются условия для заболачивания и развития торфяников, могущих чередоваться со слоями морских осадков, соответствующих временным вторжениям моря. Для плоского глинистого побережья характерно образование мангровых зарослей, которые сдерживают волны и способствуют накоплению большого количества органического вещества. При определенных гидрологических и гидрогеологических условиях в прибрежных низинах могут образовываться пресноводные озера или лагуны, засоляющиеся в случае трансгрессий, что приводит к изменению вида осадков. А. Мартин [15], рассматривая позднечетвертичную историю развития озера Уилдернисс на побережье Индийского океана на юге Африки, установил начало самой молодой морской трансгрессии по радиоуглеродной датировке камышового торфа, накопившегося в условиях периодического затопления. Оно соответствует  $6870 \pm 160$  годам. Критерием окончания трансгрессии служит датировка пресноводного сапропеля, покрывающего морские осадки ( $1808 \pm 60$  лет).

Датировка определенных этапов развития моря предполагает достаточно четкое разделение осадков на стратиграфические ярусы. В этом случае датировка границ стратиграфических ярусов позволяет получить абсолютную хронологию истории развития моря и изменения его географических условий, в том числе и его уровня. Зная соответствие определенного уровня определенному стратиграфическому ярусу, временные границы которого выяснены, можно установить колебание уровня в абсолютном времени. Хотя при таком способе определения колебания уровня нет четкой связи между уровнем и временем, а даются только временные границы, появляется возможность датирования не только прибрежных образований, но и донных отложений, где ошибка датировки, связанная с механическим перемешиванием осадков, сведена к минимуму. При этом в зависимости от стратиграфического яруса можно для отбора образцов выбирать наиболее благоприятные места.

#### **УСЛОВИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАДИОУГЛЕРОДНОГО МЕТОДА ПРИ ДАТИРОВКЕ МОРСКИХ И ОЗЕРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

Применение радиоуглеродного метода при датировке морских и озерных осадков имеет ряд особенностей, которые могут снижать точность метода и вызывать ошибку в определении возраста. К ним относятся неправильное определение начальной концентрации; загрязнение образца посторонним углеродом; несоответствие момента захоронения карбонатных осадков моменту выведения составляющего их углерода из кругооборота.

Неправильное определение начальной концентрации. Одним из основных условий радиоуглеродного датирования является условие, что первоначальная концентрация  $^{14}\text{C}$  в обменном

углеродном резервуаре (атмосфера, биосфера и океан) была постоянной за последние 50—60 тыс. лет.

Измерения концентрации  $^{14}\text{C}$  в кольцах деревьев показали, что в атмосфере в прошлом она не была постоянной. Поскольку это явление всеобщее, не зависящее от географического пункта, в радиоуглеродное датирование можно вводить поправку для образцов до 6000 лет на основе таблиц, приведенных в работе [17]. Для более древних периодов ряд исследователей получил согласие радиоуглеродного возраста с возрастом, установленным другими методами.

Начальная концентрация в карбонатных осадках определяется концентрацией радиоуглерода в растворенных в воде карбонатах, которая, в свою очередь, зависит от концентрации  $^{14}\text{C}$  в бикарбонатах, поступающих вместе с подземным и речным стоком, и от скорости реакции обмена между атмосферной углекислотой и бикарбонатами воды в озере. В том случае, когда время оборота воды в озере или среднее время пребывания углерода будет намного больше времени реакции обмена, составляющего 10—20 лет, концентрация радиоуглерода в растворенных карбонатах в поверхностном слое будет равна концентрации радиоуглерода в атмосфере. Таким образом, для озер с временем оборота порядка нескольких столетий за начальную концентрацию радиоуглерода в карбонатных осадках можно принять концентрацию  $^{14}\text{C}$  в атмосфере.

Загрязнение образцов посторонним углеродом. Другая, наиболее существенная причина искажения возраста — загрязнение проб посторонним углеродом. Основным фактором загрязнения карбонатных образцов (раковин моллюсков) является обмен между карбонатом кальция образца, имеющего ионную кристаллическую структуру, и растворенными бикарбонатами грунтовых вод или газообразной двуокисью углерода. Как показали результаты экспериментальных исследований, поверхностный обмен происходит легко в течение непродолжительного времени. Для идентификации загрязнения применяется метод послыонного датирования. В случае загрязнения внешняя фракция имеет заниженный возраст.

В перекристаллизованных образцах наряду с поверхностным обменом происходит диффузия ионов внутрь кристалла. Большинство моллюсков откладывают  $\text{CaCO}_3$  в раковинах в виде аргонита. Если происходит перекристаллизация, аргонит превращается в кальцит, что можно обнаружить с помощью рентгеноструктурного анализа.

У раковин, лишь частично перекристаллизованных, наибольшему воздействию загрязнения подвергается внешний слой; внутренние слои могут оставаться неизменными. Одинаковый возраст внутренней и внешней фракций может служить показателем отсутствия загрязнения. Результаты многочисленных измерений свидетельствуют, что у относительно хорошо сохранившихся раковин возраст этих фракций в большинстве случаев согласуется в интервале до 20 тыс. лет. Если есть основания предполагать наличие загрязнения, важно продатировать еще и средний слой. В качестве примера можно привести датировку верхнего, среднего и внутреннего слоев в раковинах верхнехвалыньских отложений Каспийско-

Таблица 1

Данные датировок по  $^{14}\text{C}$  каспийских отложений

№ образца	Возраст, число лет	Место отбора	Тип ракушек
МГУ-84	$200 \pm 100$	Каспийское море, пляж в районе Турали	
МГУ-85 I	обогащены 3,5%	Каспийское море, пляж в районе Турали	<i>Cardium edule</i> L.
МГУ-85 II	$900 \pm 50$	Каспийское море, пляж в районе Турали	<i>Dreissena Polimorpha</i> Pall
ЛГ-72-A	-200	Каспийское море, пляж	<i>Didacna trigonoides</i> и др.
МГУ-180	$770 \pm 180$	Тихий океан, пляж	Современные моллюски (арогонит 100%)

го моря, проведенную в лаборатории МГУ – ИО АН (лабораторный номер образца МГУ-ИОАН-34/1):

верхний слой, 20% –  $9550 \pm 550$  лет.

средний слой, 30% –  $11700 \pm 660$  лет,

внутренний слой, 50% –  $12550 \pm 870$  лет.

Различие в возрасте между средним и верхним слоем и близкое значение возраста среднего и внутреннего слоев говорят о том, что загрязнению подвергается только внешний (20–30%) слой.

Наряду с раковинами моллюсков для определения возраста радиоуглеродным методом применяются карбонаты хемогенного происхождения, осаждаемые из воды в виде  $\text{CaCO}_3$ . Однако кроме них осадки могут содержать более древние карбонаты, приносимые поверхностным стоком в виде терригенного материала, что может привести к заметному увеличению возраста исследуемых образцов. В связи с этим желательно проводить отбор проб в местах, где доля осадков терригенного происхождения незначительна. Основным методом идентификации загрязнения озерных и морских осадков является датирование крупной (44–74 мкм) и мелкой (44–74 мкм) фракций. Результаты определения возраста этих фракций показывают, что у молодых образцов в большинстве случаев наблюдается хорошее согласие возраста. Однако у древних образцов крупная фракция имеет больший возраст.

Несоответствие момента захоронения карбонатных осадков моменту выведения составляющего их углерода из кругооборота. После выведения углерода из кругооборота путем осаждения в виде  $\text{CaCO}_3$  или отмирания моллюска проходит некоторое время, прежде чем углеродсодержащий материал попадает в какую-то точку и захороняется. Это время, которое можно назвать средним временем пребывания до момента захоронения,

может быть разным для разных этапов развития озера и зависит от вида карбонатных осадков и места отбора. Для примера в табл. 1 приведены некоторые результаты датировок раковин, отобранных на современном пляже в различных местах [1–9]. Как видно, среднее время пребывания, в зависимости от места отбора и вида моллюсков, может изменяться от 0 до 900 лет.

Для уменьшения неопределенности, связанной с переотложением осадков после выведения из их кругооборота, следует выбирать места для отбора образцов, менее подверженные динамическому воздействию волн. Лучшим местом с этой точки зрения являются мелководные лагуны. Критерием малого пребывания раковин после отмирания могут служить захоронения их в виде парных створок и сохранность их тонкостенной части.

### КОЛЕБАНИЯ УРОВНЯ КАСПИЙСКОГО МОРЯ В ВЕРХНЕХВАЛЫНСКОЕ И НОВОКАСПИЙСКОЕ ВРЕМЯ

История развития Каспийского моря – это история смены многочисленных трансгрессий и регрессий. Наиболее убедительной причиной, обуславливающей колебания уровня Каспийского моря, можно считать изменение климатических условий [6]. Превышение стока над испарением приводило к трансгрессивной фазе, и наоборот, превышение испарения над стоком – к регрессивной.

Достаточная изученность береговых линий верхнехвалынских и новокаспийских трансгрессий позволяет считать, что все трансгрессии характеризовались более высоким, чем современное, стоянием уровня моря. При регрессиях уровень моря понижается до отметок более низких, чем современные.

Можно считать установленными следующие стадии береговых линий верхнехвалынского времени: Махачкалинская – 2–0 м, Сартасская – 12 м, Дагестанская – 16 м.

Относительно новокаспийской трансгрессии существует единое мнение о том, что в период максимума трансгрессии ее уровень располагался на 6 м выше современного, что в абсолютных отметках соответствует –22. Однако относительно числа трансгрессивно-регрессивных стадий, размаха уровня каждой из стадий и их возраста существует расхождение во мнениях.

Исходя из теории изменения общей увлажненности и подтверждая ее историческим и геологическим материалами, полученными при исследовании новокаспийских отложений, О.К. Леонтьев [7] построил схему изменения уровня Каспийского моря в новокаспийское время:

34–25 век до н.э. (5,4–4,5 тыс. лет назад)	регрессивная стадия, предшествующая 1-ой новокаспийской трансгрессии
24–22 век до н.э. (4,4–2,2 тыс. лет назад)	повышение увлажненности, 1-ая трансгрессивная стадия
10–9 век до н.э. (3–2,9 тыс. лет назад)	2-ая трансгрессивная стадия
1-ый век до н.э. – 11 век н.э. (2,2–0,9 тыс. лет назад)	дербентская регрессия
11 век – 9 век н.э. 0,9–0,1 тыс. лет	3-я трансгрессивная стадия, около 19 века

Из приведенного геологического материала [10] наиболее интересным, с точки зрения радиоуглеродного датирования, является разрез в Балханском шоре, сухом русле Актош (ответвление Узбоя). Два горизонта торфов подстилаются и перекрываются морскими песками с новокаспийской фауной *Cardium Edule* L. Слои торфа мощностью 0,6 и 0,1 м соответствуют регрессивным стадиям. Наличие трех слоев морских отложений говорит о трех стадиях новокаспийской трансгрессии.

Изучение разрезов, вскрываемых каналом Турали-Сульфат, рекой Талгинкой и канавой Мехтеб, позволило Г.И. Рычагову [8] сделать вывод о том, что новокаспийская трансгрессия имела по крайней мере 5 стадий. Это определяется по тому, что 5 пачек морских отложений с *Cardium Edule* L. разделены континентальными перерывами, выраженными в виде погретенных почв. По мнению Г.И. Рычагова, трансгрессивные стадии чередуются с регрессивными, уровень которых был ниже современного. Причем уровень каждой последующей трансгрессивной стадии ниже уровня предыдущей: первая стадия – 20 м, вторая – 21, третья – 22, четвертая – 22–22,5, пятая – 23–24 м.

Менее изучен вопрос о количестве, глубине расположения и возрасте затопленных древних береговых линий, которые характеризуются стоянием уровня моря в регрессивных стадиях. С точки зрения А.К. Игнатова [4], можно выделить погруженные линии следующих стадий (относительно современного уровня моря): дербентская – 4–6 м (межновокаспийская регрессия), безымянная – 12–14 м (послехвалынская регрессия), самурская – 3,5–4 м (позднехвалынский спад трансгрессии или, возможно, первая новокаспийская регрессия), желадинская – 15–17 м (снотаевская регрессия).

#### РАДИОУГЛЕРОДНОЕ ДАТИРОВАНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Датировки новокаспийских и верхнехвалынских отложений радиоуглеродным методом проводились в лабораториях МГУ и ГЕОХИ [1, 9]. Некоторые из этих датировок, которые можно использовать при составлении схемы изменения уровня Каспийского моря, приведены в табл. 2. Поскольку при отборе проб основной целью было определение

Таблица 2  
Данные датировок по  $^{14}\text{C}$

№№ п/п	Фауна	Глубина, м	Лабораторный номер	Возраст, число лет	Место отбора
1.	<i>Didacna trigonoides</i> Pall, <i>Dreissena polymorpha</i> Pall.		МГУ-ИОАН-40	6400 ± 330	Разрез р. Талгинки; вторая снизу пачка новокаспийских отложений, возможно, соответствует второму пику новокаспийской трансгрессии

Таблица 2' (окончание)

№№ п/п	Фауна	Глубина, м	Лабораторный номер	Возраст, число лет	Место отбора
2.	Didacna, Adacna, Cardium Edule L.		МГУ-79	5390 ± 110	Разрез канала Турали-Сульфат. По стратиграфическому положению соответствует второму пику новокаспийской трансгрессии
3.	Didacna trigonoides, Dreissena polymorpha Pall.		МГУ-ИОАН-34	12200 ± 240	Самая нижняя точка песчаных отложений, слагающих пересыпь оз. Ад на заведомо верхнехвалынских отложениях. Дагестанская стадия
4.	Didacna trigonoides,		ЛГ-72	1190 ± 170	Поверхность террасы 11–12 м, Шихов Пляж
5.	Monodacna caspia	2	МО-505	3450 ± 120	Нижняя треть разреза террасы I высотой 7 м, пос. Приморское
6.		0,5	МО-460	12350 ± 190	Позднехвалынская терраса выс. 27 м, пос. Городиль

границы абсолютного возраста отложений, их использование при датировке трансгрессивно-регрессивных стадий носит оценочный характер. Из приведенных данных наиболее интересными являются датировка образцов, отобранных Г.И. Рычаговым, и датировка Дагестанской стадии (см. табл. 2), поскольку стратиграфическое положение точек отбора образцов определено.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Абсолютный возраст позднеплейстоценовых отложений Каспийского моря по данным радиоуглеродного анализа. – В кн.: Материалы симпозиума "Проблема периодизации плейстоцена". Л., "Наука", 1971.
2. Гросвальд М.Г. Древние береговые линии Земли Франца-Иосифа и позднеантропогенная история ее ледниковых покровов. – В кн.: Гляциологические исследования. М., "Наука", 1963, № 9.
3. Гросвальд М.Г., Девири А.П., Добкина Э.И. Ледниковые стадии Седова и Виктории (К истории "малой ледниковой эпохи" в Советской Арктике). – В кн.: Материалы гляциологических исследований. Хроника. Обсуждения. М., "Наука", 1964, вып. 10.

4. *Игнатов А.К.* Колебания уровня Каспийского моря. – В кн.: Комплексные исследования Каспийского моря, вып. 1. М., Изд-во МГУ, 1970.
5. *Калинин Г.П.* Проблемы глобальной гидрологии. Л., Гидрометеиздат, 1968.
6. *Калинин Г.П., Марков К.К., Сустова А.И.* Колебания уровня водоемов Земли в недавнем геологическом прошлом. – Океанология, 1966, т. VI, вып. 5.
7. *Леонтьев О.К.* К вопросу о масштабе и возрасте Новокаспийской трансгрессии. – В кн.: Труды океанографической комиссии, т.4, 1959.
8. *Рычагов Г.И.* Позднеплейстоценовая история Каспийского моря. – В кн.: Комплексные исследования Каспийского моря, вып. 4, М., Изд-во МГУ, 1974.
9. Список радиоуглеродных датировок лаборатории новейших отложений Географического факультета МГУ. Сообщение III. – В кн.: Бюллетень комиссии по изучению четвертичного периода”. М., "Наука", 1974, № 41.
10. *Федоров П.В.* Стратиграфия четвертичных отложений и история развития Каспийского моря. – В кн.: Труды геологического симпозиума, вып. 10. М., Изд-во АН СССР, 1957.
11. *Шнитников А.В.* Изменчивость общей увлажненности материков Северного полушария. – В кн.: Записки Геогр. о-ва, т. 16. Новая серия. М., "Наука", 1957.
12. *Blake W.* Notes on glacial geology, northern district of Masckenzie. – Pap. Geol. Surv. Can., 1963, 63, 28.
13. *Fairbridge R.W.* Sea-level and the Holocene boundary in eastern U.S. – In: INQUA. Int. Assoc. Quatern. Res. 5-th Congr. Abstrs Pap. Łódź, 1961.
14. *Fairbridge R.W.* Sea-level and climate. – New Sci., 1962, v. 15, N 298.
15. *Martin A.R.* Evidence relating to the Quaternary history of the Wilderness lakes. – Trans. and Proc. Geol. Soc. S. Afr., 1962, v. 65, N 1.
16. *Nichols R.L.* Geomorphology of the Mcmurdo Sound, Antarctica. – Geol. Soc. Amer. Spec. Pap., 1963, N 73.
17. *Suess H.E.* Bristlecone pine calibration of the radiocarbon time scale from 4100B.C. to 1500B.C. (SM-87/52). – Proc. Conf. Radioactive Dating and Methods Low- Level Counting. Vienna, 1967.

АППАРАТУРНО-СТАТИСТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ  
 ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ЛОЖНЫХ ИМПУЛЬСОВ  
 В ПРОПОРЦИОНАЛЬНОМ СЧЕТЧИКЕ

При пропорциональном методе счета радиоуглерода одной из основных причин, влияющих на стабильность фона и воспроизводимость установки, является изменение счетной характеристики счетчика. Это может происходить как при одном заполнении, так и в случае нескольких заполнений. Наличие электроотрицательной примеси в счетном газе может привести к изменению эффективности счетчика и появлению ложных импульсов [1]. Если изменение эффективности счетчика можно контролировать, то выявление ложных импульсов и их контроль с помощью обычных методов регистрации представляют значительные трудности. В центральном канале ложные импульсы будут проходить как антисовпадающие и ничем не отличаться от импульсов радиоактивного распада. Даже в случае малой доли ложных импульсов (0,5–1%) их вклад в фон счетчика может быть значительным (5–10%) что вызывает увеличение фона и приводит к его нестабильности.

Для регистрации ложных импульсов было использовано устройство, блок-схема которого показана на рис. 1. Статистически распределенные импульсы, поступающие со счетчика, подаются на дешифратор, состоящий из диодной матрицы и двух триггеров, соединенных в счетную ячейку. Тактирующие импульсы генератора, задающие длину временных отрезков в зависимости от того, сколько импульсов пришло на счетную ячейку 0, 1, 2, 3, попадают соответственно в 0, 1, 2, 3 каналы. После процесса считывания система возвращается в прежнее состояние импульсами сброса. Таким образом, счет импульсов в каналах дает возможность получить экспериментальные частоты  $P_m$  попадания  $m$  импульсов в заданный промежуток времени. Полученные частоты можно сравнить с распределением прерывистой случайной величины, которая подчиняется закону Пуассона и описывается формулой [2]

$$P_m = \frac{a^m}{m!} e^{-a},$$

где  $P_m$  — вероятность попадания  $m$  импульсов на данный отрезок времени;  $a$  — математическое ожидание числа импульсов, попавших на этот отрезок.

При этом в случае несоответствия поступающих импульсов закону Пуассона в ряде случаев можно выяснить причины, приводящие к отклонению.

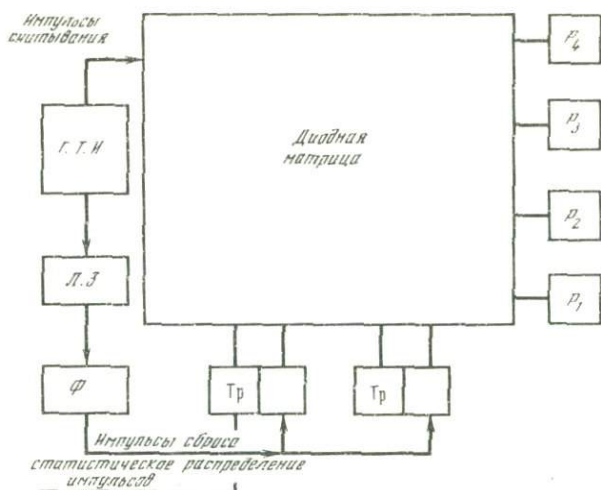


Рис. 1. Блок-схема статистического анализатора

Г.Т.И. — генератор трагирующих импульсов; Л.З. — линия задержки; Ф — формователь; Тр — триггер; Р — регистрирующее устройство

Природа ложных импульсов такова, что они появляются в счетчике только вслед за основными, связанными с радиоактивным распадом. Таким образом, фиксируя с помощью статанализатора только те временные отрезки, на которые попадают два импульса, мы фиксируем ложные импульсы. Кроме этого, существует еще вероятность попадания в данный отрезок времени двух импульсов, связанных с радиоактивным распадом. Зная по закону Пуассона вероятность таких событий, их можно вычислить. Чтобы наиболее точно выделить события, связанные с ложными импульсами, следует установить определенную частоту генератора.

При одном измерении экспериментально определяются следующие величины:

$N_{ос}$  — количество статистически распределенных импульсов, поступающих на статанализатор;

$N_{Г}$  — количество импульсов с генератора (соответствующее количеству временных промежутков);

$N_{II}$  — счет во втором канале, т.е. количество временных промежутков, в которые попадают два статистически распределенных импульса.

По этим данным можно вычислить:

$a = \frac{N_{ос}}{N_{Г}}$  — среднее попадание статистически распределенных импульсов на заданный промежуток времени:

$p^* = \frac{N_{II}}{N_{Г}}$  — частоту попадания двух импульсов на заданный промежуток;

$p = \frac{a_2}{2} e^{-a}$  – вероятность появления двух импульсов в заданном отрезке времени;

$$\epsilon_{\beta} = [P^* - P] \leq \frac{t \beta \sqrt{P(1-P)}}{N_{\text{ос}}},$$

доверительный интервал для доверительной вероятности  $\beta = 0,95$ . Сравнивая частоты  $P^*$  с вероятностью  $P$ , можно с доверительной вероятностью 95% утверждать, что статистически распределенные импульсы подчиняются закону Пуассона, если  $P^*$  попадает в доверительный интервал  $[P^* - P] \leq \epsilon_{\beta}$ . Если же  $P^* > P$ , то это превышение можно отнести за счет ложных импульсов. Тогда долю ложных импульсов можно вычислить по формуле

$$a = \frac{P^* - P}{a}$$

Со статистическим анализатором было проведено три серии измерений: в первой на статистический анализатор подавались только совпадающие импульсы, во второй и третьей – все импульсы со счетчика. Только во второй серии измерений рабочая точка выбиралась в начале плато счетной характеристики, а в третьей напряжение на счетчике было на 0,2 КВ больше.

Таблица 1

Статистическая характеристика совпадающих импульсов

$\Delta t$	$N_{\text{ос}}$	$N_{\text{II}}$	$a$	$P^*$	$P$	$\epsilon_{\beta}$
340	1976	52	0,007623	$2015 \cdot 10^{-8}$	$2885 \cdot 10^{-8}$	$660 \cdot 10^{-8}$
210	18123	86	0,009693	$4600 \cdot 10^{-8}$	$4652 \cdot 10^{-8}$	$970 \cdot 10^{-8}$
210	17999	71	0,009991	$3941 \cdot 10^{-8}$	$4951 \cdot 10^{-8}$	$1030 \cdot 10^{-8}$
230	19687	95	0,01008	$4863 \cdot 10^{-8}$	$5030 \cdot 10^{-8}$	$1000 \cdot 10^{-8}$
300	25928	136	0,01023	$5370 \cdot 10^{-8}$	$5180 \cdot 10^{-8}$	$890 \cdot 10^{-8}$
270	23821	93	0,01040	$4060 \cdot 10^{-8}$	$5352 \cdot 10^{-8}$	$950 \cdot 10^{-8}$
100	8665	44	0,01064	$5401 \cdot 10^{-8}$	$5601 \cdot 10^{-8}$	$1600 \cdot 10^{-8}$
240	20695	200	0,02283	$2206 \cdot 10^{-7}$	$2547 \cdot 10^{-7}$	$330 \cdot 10^{-7}$
270	23569	275	0,02397	$2798 \cdot 10^{-7}$	$2805 \cdot 10^{-7}$	$320 \cdot 10^{-7}$
180	10955	402	0,07624	$2798 \cdot 10^{-6}$	$2695 \cdot 10^{-6}$	$270 \cdot 10^{-6}$
50	3047	112	0,07636	$2807 \cdot 10^{-6}$	$2701 \cdot 10^{-6}$	$520 \cdot 10^{-6}$
370	230156	887	0,09353	$3854 \cdot 10^{-6}$	$3983 \cdot 10^{-6}$	$250 \cdot 10^{-6}$
50	4149	192	0,1050	$4859 \cdot 10^{-6}$	$4964 \cdot 10^{-6}$	$910 \cdot 10^{-6}$
200	17362	841	0,1072	$5191 \cdot 10^{-6}$	$5162 \cdot 10^{-6}$	$350 \cdot 10^{-6}$
300	26584	1381	0,1076	$5588 \cdot 10^{-6}$	$5198 \cdot 10^{-6}$	$280 \cdot 10^{-6}$
110	6687	112	0,1309	$7537 \cdot 10^{-6}$	$7515 \cdot 10^{-6}$	$750 \cdot 10^{-6}$

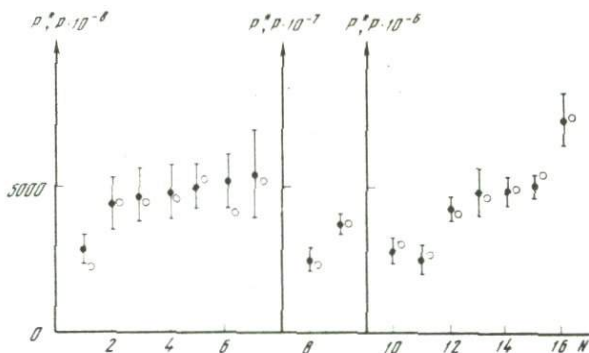


Рис. 2. Графическое изображение вероятности доверительного интервала и частота появления двух совпадающих импульсов

$P^*$  — частота;  $P$  — вероятность и доверительный интервал;  $N$  — номер измерения

Измерения совпадающих импульсов. Эта серия измерений была проведена для проверки методики регистрации с помощью статистического анализатора и в целом всей аппаратуры. Совпадающие импульсы заведомо являются импульсами радиоактивного распада и подчиняются закону распределения Пуассона. В этом случае при правильной работе аппаратуры должно быть соответствие вероятности появления двух импульсов  $P$  и частоты этих событий  $P^*$ , зарегистрированной во втором канале статистического анализатора.

Результаты этой серии измерений приведены в табл. 1 и на рис. 2. Из 16 измерений три выходят за пределы доверительного интервала, что является маловероятным при доверительной вероятности 95%. Это различие указывает на сбой в пересчетном устройстве, но в целом результат можно считать удовлетворительным.

Таблица 2

Статистическая характеристика импульсов, поступающих со счетчика при рабочем напряжении  $U=6$  КВ

$N_{\text{ос}}$	$N_{\text{II}}$	$a$	$P^*$	$P$	$\epsilon \beta$
18131	86	0,009697	$4600 \cdot 10^{-8}$	$4656 \cdot 10^{-8}$	$970 \cdot 10^{-8}$
18000	71	0,009992	$3941 \cdot 10^{-8}$	$4945 \cdot 10^{-8}$	$1080 \cdot 10^{-8}$
25928	136	0,01023	$5370 \cdot 10^{-8}$	$5169 \cdot 10^{-8}$	$890 \cdot 10^{-8}$
23821	93	0,01040	$4860 \cdot 10^{-8}$	$5356 \cdot 10^{-8}$	$950 \cdot 10^{-8}$
19687	95	0,01007	$4860 \cdot 10^{-8}$	$4986 \cdot 10^{-8}$	$1000 \cdot 10^{-8}$
8665	44	0,01063	$5401 \cdot 10^{-8}$	$5264 \cdot 10^{-8}$	$1400 \cdot 10^{-8}$
20695	200	0,02283	$2204 \cdot 10^{-7}$	$2547 \cdot 10^{-7}$	$360 \cdot 10^{-7}$
23569	275	0,02397	$2793 \cdot 10^{-7}$	$2804 \cdot 10^{-7}$	$340 \cdot 10^{-7}$
26597	1380	0,1076	$5588 \cdot 10^{-6}$	$5728 \cdot 10^{-6}$	$280 \cdot 10^{-6}$
26181	1394	0,1078	$5480 \cdot 10^{-6}$	$5743 \cdot 10^{-6}$	$300 \cdot 10^{-6}$
4341	192	0,1098	$4839 \cdot 10^{-6}$	$5957 \cdot 10^{-6}$	$1100 \cdot 10^{-6}$

Таблица 3

Статистическая характеристика импульсов, поступающих со счетчика

$\Delta t$	$N_{oc}$	$N_{II}$	$a$
190	16595	172	0,006540
310	26399	285	0,006563
180	14598	119	0,006803
50	4179	30	0,006811
130	10637	106	0,006878
150	12322	102	0,006900
170	21380	148	0,006920
150	12767	118	0,007035
60	5190	37	0,007073
150	12839	121	0,007074
130	11312	101	0,007075
250	21380	190	0,007083
130	11251	102	0,007083
150	12925	110	0,007112
180	15442	149	0,007088
130	11199	101	0,007113
160	13664	107	0,007126
130	11257	112	0,007135
130	11528	103	0,007183
130	11290	113	0,007183
200	17350	144	0,007188
130	11350	120	0,007211
140	12306	131	0,007255
150	13276	128	0,007274
140	12267	137	0,00730
170	15214	179	0,007384
150	13499	147	0,007414
65	5859	66	0,007439
200	17454	185	0,007809
160	13610	130	0,008240
200	18061	249	0,008410
230	20811	230	0,008774
160	13544	157	0,009308
280	25677	322	0,01046
290	26447	308	0,01063
130	11444	120	0,01064
210	18671	209	0,01073
130	11601	136	0,01074
155	13855	194	0,01086
270	24283	471	0,02481
140	12237	494	0,04692
200	18229	591	0,04831
140	13447	420	0,05212
170	16323	560	0,05216
220	19472	1034	0,1061
50	4438	255	0,1071
170	15458	854	0,1088
160	14637	817	0,1096

\*  $a \cdot 10^{-5}$

при рабочем напряжении  $U = 6,2 \text{ KB}$

$P^*$	$P_T$	$\epsilon\beta$	$a$
$6779 \cdot 10^{-8}$	$2124 \cdot 10^{-8}$	$450 \cdot 10^{-8}$	$7118 \cdot 10^{-6}$
$7085 \cdot 10^{-8}$	$2140 \cdot 10^{-8}$	$310 \cdot 10^{-8}$	$7534 \cdot 10^{-6}$
$5545 \cdot 10^{-8}$	$2299 \cdot 10^{-8}$	$460 \cdot 10^{-8}$	$4771 \cdot 10^{-6}$
$4889 \cdot 10^{-8}$	$2303 \cdot 10^{-8}$	$800 \cdot 10^{-8}$	$3796 \cdot 10^{-6}$
$6854 \cdot 10^{-8}$	$2350 \cdot 10^{-8}$	$500 \cdot 10^{-8}$	$6548 \cdot 10^{-6}$
$5711 \cdot 10^{-8}$	$2363 \cdot 10^{-8}$	$480 \cdot 10^{-8}$	$4852 \cdot 10^{-6}$
$7058 \cdot 10^{-8}$	$2378 \cdot 10^{-8}$	$450 \cdot 10^{-8}$	$6763 \cdot 10^{-6}$
$5310 \cdot 10^{-8}$	$5310 \cdot 10^{-8}$	$550 \cdot 10^{-8}$	$4054 \cdot 10^{-6}$
$5112 \cdot 10^{-8}$	$2484 \cdot 10^{-8}$	$1150 \cdot 10^{-8}$	$3715 \cdot 10^{-6}$
$6667 \cdot 10^{-8}$	$2484 \cdot 10^{-8}$	$2550 \cdot 10^{-8}$	$5913 \cdot 10^{-6}$
$6317 \cdot 10^{-8}$	$2485 \cdot 10^{-8}$	$600 \cdot 10^{-8}$	$5416 \cdot 10^{-6}$
$6294 \cdot 10^{-8}$	$2491 \cdot 10^{-8}$	$350 \cdot 10^{-8}$	$5369 \cdot 10^{-6}$
$6421 \cdot 10^{-8}$	$2491 \cdot 10^{-8}$	$610 \cdot 10^{-8}$	$5548 \cdot 10^{-6}$
$6052 \cdot 10^{-8}$	$2513 \cdot 10^{-8}$	$650 \cdot 10^{-8}$	$4926 \cdot 10^{-6}$
$6849 \cdot 10^{-8}$	$2494 \cdot 10^{-8}$	$670 \cdot 10^{-8}$	$6144 \cdot 10^{-6}$
$6415 \cdot 10^{-8}$	$2513 \cdot 10^{-8}$	$700 \cdot 10^{-8}$	$5486 \cdot 10^{-6}$
$5580 \cdot 10^{-8}$	$2516 \cdot 10^{-8}$	$620 \cdot 10^{-8}$	$4300 \cdot 10^{-6}$
$7103 \cdot 10^{-8}$	$2466 \cdot 10^{-8}$	$700 \cdot 10^{-8}$	$6499 \cdot 10^{-6}$
$6418 \cdot 10^{-8}$	$2561 \cdot 10^{-8}$	$700 \cdot 10^{-8}$	$5369 \cdot 10^{-6}$
$7189 \cdot 10^{-8}$	$2562 \cdot 10^{-8}$	$700 \cdot 10^{-8}$	$6441 \cdot 10^{-6}$
$5966 \cdot 10^{-8}$	$2564 \cdot 10^{-8}$	$630 \cdot 10^{-8}$	$4733 \cdot 10^{-6}$
$7624 \cdot 10^{-8}$	$2583 \cdot 10^{-8}$	$710 \cdot 10^{-8}$	$7081 \cdot 10^{-6}$
$7723 \cdot 10^{-8}$	$2612 \cdot 10^{-8}$	$700 \cdot 10^{-8}$	$7045 \cdot 10^{-6}$
$7013 \cdot 10^{-8}$	$2626 \cdot 10^{-8}$	$690 \cdot 10^{-8}$	$6031 \cdot 10^{-6}$
$8154 \cdot 10^{-8}$	$2644 \cdot 10^{-8}$	$720 \cdot 10^{-8}$	$7547 \cdot 10^{-6}$
$8687 \cdot 10^{-8}$	$2706 \cdot 10^{-8}$	$680 \cdot 10^{-8}$	$8100 \cdot 10^{-6}$
$8074 \cdot 10^{-8}$	$2727 \cdot 10^{-8}$	$700 \cdot 10^{-8}$	$7212 \cdot 10^{-6}$
$8380 \cdot 10^{-8}$	$2767 \cdot 10^{-8}$	$1100 \cdot 10^{-8}$	$7545 \cdot 10^{-6}$
$8277 \cdot 10^{-8}$	$3026 \cdot 10^{-8}$	$680 \cdot 10^{-8}$	$6724 \cdot 10^{-6}$
$7870 \cdot 10^{-8}$	$3391 \cdot 10^{-8}$	$750 \cdot 10^{-8}$	$5435 \cdot 10^{-6}$
$1159^1 \cdot 10^{-7}$	$3506 \cdot 10^{-8}$	$720 \cdot 10^{-8}$	$9612 \cdot 10^{-6}$
$1180 \cdot 10^{-7}$	$3815 \cdot 10^{-8}$	$790 \cdot 10^{-8}$	$9100 \cdot 10^{-6}$
$1079 \cdot 10^{-7}$	$4292 \cdot 10^{-8}$	$850 \cdot 10^{-8}$	$6981 \cdot 10^{-6}$
$1314 \cdot 10^{-7}$	$5413 \cdot 10^{-8}$	$910 \cdot 10^{-8}$	$7387 \cdot 10^{-6}$
$1238 \cdot 10^{-7}$	$5390 \cdot 10^{-8}$	$910 \cdot 10^{-8}$	$6387 \cdot 10^{-6}$
$1115 \cdot 10^{-7}$	$5601 \cdot 10^{-8}$	$1400 \cdot 10^{-8}$	$5215 \cdot 10^{-6}$
$1201 \cdot 10^{-7}$	$5696 \cdot 10^{-8}$	$1100 \cdot 10^{-8}$	$5884 \cdot 10^{-6}$
$1259 \cdot 10^{-7}$	$5663 \cdot 10^{-8}$	$1200 \cdot 10^{-8}$	$4404 \cdot 10^{-6}$
$1521 \cdot 10^{-7}$	$5838 \cdot 10^{-8}$	$1330 \cdot 10^{-8}$	$8634 \cdot 10^{-6}$
$4812 \cdot 10^{-7}$	$2989^* \cdot 10^{-7}$	$340 \cdot 10^{-7}$	$7347 \cdot 10^{-6}$
$1894 \cdot 10^{-6}$	$1051 \cdot 10^{-6}$	$350 \cdot 10^{-6}$	$1796 \cdot 10^{-5}$
$1566 \cdot 10^{-6}$	$1112 \cdot 10^{-6}$	$330 \cdot 10^{-6}$	$9397 \cdot 10^{-6}$
$1628 \cdot 10^{-6}$	$1289 \cdot 10^{-6}$	$430 \cdot 10^{-6}$	$6504 \cdot 10^{-6}$
$1790 \cdot 10^{-6}$	$1291 \cdot 10^{-6}$	$400 \cdot 10^{-6}$	$9556 \cdot 10^{-6}$
$5634 \cdot 10^{-6}$	$5062 \cdot 10^{-6}$	$340 \cdot 10^{-6}$	$5391 \cdot 10^{-6}$
$6154 \cdot 10^{-6}$	$5152 \cdot 10^{-6}$	$900 \cdot 10^{-6}$	$9355 \cdot 10^{-6}$
$6014 \cdot 10^{-6}$	$5313 \cdot 10^{-6}$	$370 \cdot 10^{-6}$	$6443 \cdot 10^{-6}$
$6121 \cdot 10^{-6}$	$5413 \cdot 10^{-6}$	$380 \cdot 10^{-6}$	$6672 \cdot 10^{-6}$

Измерение импульсов, поступающих со счетчик а. Результаты второй серии измерений приведены в табл. 2. В этом случае напряжение на счетчике 6 КВ соответствует началу плато счетной характеристики. Как видно из таблицы, частота  $P^*$  лежит в пределах доверительного интервала. Это позволяет сделать вывод об отсутствии ложных импульсов.

В третьей серии измерения проводились на одной и той же рабочей точке в течение длительного времени. Цель этих измерений состояла в том, чтобы найти долю ложных импульсов и тот диапазон, в котором может изменяться эта величина.

Результаты измерений приведены в табл. 3. Поскольку частота событий, зарегистрированных во втором канале для всех измерений, выходит за пределы доверительного интервала вероятности этих событий, то это отличие можно отнести за счет ложных импульсов.

Наиболее вероятное значение доли ложных импульсов получено по формуле

$$m = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n-1} \cdot \frac{n-1}{n},$$

с дисперсией

$$\tilde{D} = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \tilde{m})^2}{n-1}$$

и стандартным отклонением

$$\tau \tilde{m} = \sqrt{\frac{D}{n}}.$$

При доверительной вероятности  $\beta = 0,95$  и  $t\beta = 1,96$  доверительный интервал  $Y_\beta = (\tilde{m} + t\beta\tau\tilde{m}; \tilde{m} - t\beta\tau\tilde{m})$ .

В результате вычислений получено, что наиболее вероятная доля ложных импульсов равна  $0,64 \pm 0,12\%$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Векслер В., Грошев П., Исаев Б. Ионизационные методы исследования излучения. М.-Л., Гостехгеографиздат, 1950.
2. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. М., Физматгиз, 1962.

## КОМПЛЕКС АППАРАТУРЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ВОД НА СОДЕРЖАНИЕ ТРИТИЯ И РАДИОУГЛЕРОДА

Применяемые в настоящее время методики измерения трития и радиоуглерода состоят из следующих основных этапов: выделение изотопов из проб воды в виде газа (водород и углекислый газ), преобразование последних в удобную для детектирования форму и измерение радиоизотопов на низкофоновой аппаратуре.

Регистрация трития и радиоуглерода осуществляется газонаполненными и сцинтилляционными детекторами. С помощью жидкостной сцинтилляционной техники измерение Т и  $^{14}\text{C}$  достигается введением водорода или углерода образца в состав сцинтилляционной смеси. Для измерения  $^{14}\text{C}$  проводят синтез бензола.

Различные исследователи используют в качестве газа-наполнителя в газоразрядных счетчиках при определении Т и  $^{14}\text{C}$  водород и углекислый газ [1, 8], а также метан [3, 6], этан [7], пропан и бутан [10].

Для увеличения чувствительности определения трития применяют электролитическое обогащение проб воды (5).

Расширение возрастного предела, определяемого по радиоуглероду, возможно при использовании предварительного обогащения  $\text{CO}_2$ , выделенного из образцов воды методом термодиффузии [13].

Чувствительность измерения малых естественных концентраций трития и радиоуглерода в природных водах зависит от фона детектора и в большей степени от количества водорода и углерода, введенных в рабочий объем детектора. С этой точки зрения, лучше всего использовать углеводородные соединения ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и др.).

### АППАРАТУРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ Т И $^{14}\text{C}$

На основе многолетнего опыта исследований в данной области и анализа работ других авторов нами был выбран метод измерения трития и радиоуглерода с помощью пропорционального счетчика внутреннего наполнения, самого чувствительного и наиболее пригодного с точки зрения технической реализации для серийного производства [4]. В качестве счетного газа используется метан, обладающий в отличие от  $\text{CO}_2$  (для  $^{14}\text{C}$ ) и водорода (для Т) значительно лучшими счетными характеристиками и меньшей чувствительностью к загрязнениям. Использование других углеводородов имеет ряд недостатков. Применение ацетилена ограничивается его взрывоопасностью при высоких давлениях (более 1 ат.). Получение этана из этилена и пропана из пропилена обеспечивает ввод

лишь двух атомов водорода из образца, вместо четырех для метана.

Разработанный нами вариант синтеза метана достаточно прост, производителен и дает возможность в одном технологическом процессе получать соединение, пригодное для определения как трития, так и радиоуглерода.

Для достижения высокой чувствительности определения концентрации трития (до 0,5 Т.Е.) нами используется электролитическое обогащение проб воды.

Типовая лаборатория для определения трития и радиоуглерода в природных водах состоит из электролизной обогатительной установки, синтеза метана, низкофонового пропорционального счетчика с защитой и электронной регистрирующей аппаратуры. Производительность лаборатории для анализа на тритий — до 150 анализов в год для образцов воды с концентрацией трития порядка 0,5 Т.Е. (подземные и морские воды) и 300—400 анализов в год для вод с концентрацией трития более 50 Т.Е. (поверхностные воды, атмосферные осадки), для анализа на радиоуглерод — до 100 анализов в год для образцов воды возрастом порядка 30 тыс. лет и до 300 анализов в год для образцов поверхностных вод. Точность анализов  $\pm 10\%$ .

Транспортная установка для обогащения проб воды тритием подобна разработанной ранее [5] и представляет собой двухступенчатую систему, состоящую из электролизеров I ступени, загружаемых 3200 мл воды. При десятикратном сокращении объемов происходит обогащение по тритию в 8 раз. Шесть электролизеров II ступени с начальным объемом пробы 500 мл воды при двадцатикратном сокращении объемов дает 15-кратное обогащение. Таким образом, эта система увеличивает концентрационную чувствительность определения трития на два порядка. Стационарный вариант состоит из 21 электролизера I ступени и 21 электролизера II ступени.

Получение счетного газа производится на установке синтеза метана (рис. 1), состоящей из вакуумного поста, двух реакторов, системы очистки метана, компрессора для транспортировки рабочего газа в детектор, балластных сосудов, блока автоматического термостатирования хода реакции. Вакуумный пост, включающий в себя два форвакуумных насоса типа ВН-461М и вакуумметр с манометрической лампой, обеспечивает откачку детектора, реактора и всей системы синтеза до давления  $10^{-2}$  мм рт. ст.

На установке синтез метана проводится в одну стадию по реакции  $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Zn} = 4\text{ZnO} + \text{CH}_4$  в присутствии хромоникелиевого или рутениевого катализатора.

Конструкция реактора для синтеза  $\text{CH}_4$  в основном аналогична описанной в работе [11], но так как необходимо получение больших количеств рабочего газа, объем реактора увеличен до 4 л. Реактор имеет две зоны нагрева — верхнюю, где помещается катализатор, и нижнюю, где помещен цинк (металлическая пыль). Необходимые для реакции количества катализатора и цинка помещены на тарелочках, закрепленных на вертикально расположенном стержне внутри реактора. Запаянные стек-

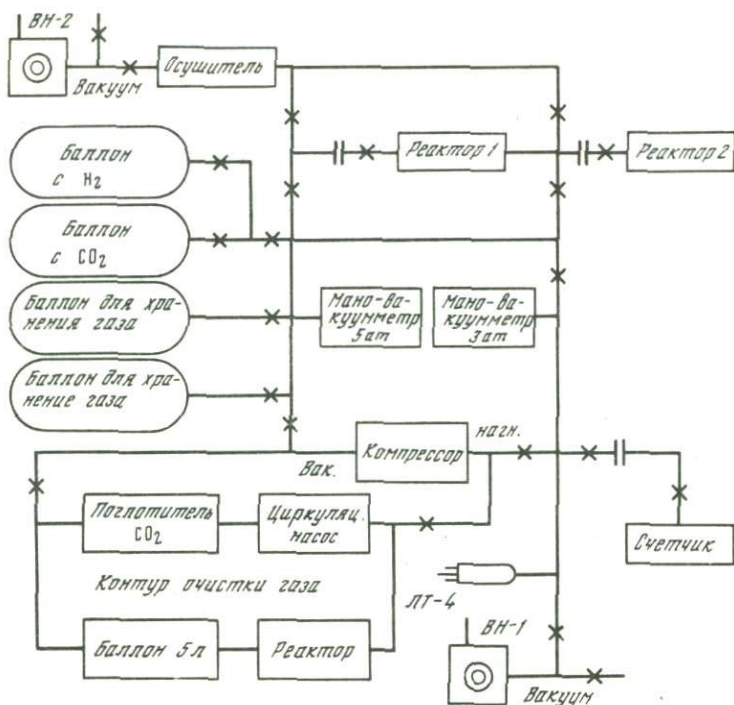


Рис. 1. Схема установки для синтеза метана

лянные ампулы с исследуемым образцом воды объемом до 20 мл устанавливаются в перфорированный стаканчик в центре реактора.

Восстановление катализатора производится в откачанном реакторе в водороде при температуре 250°C для хромоникелевого катализатора и 300°C — для рутениевого.

Реакция синтеза проводится при следующем температурном режиме: зона катализатора — 300°C и зона цинка — 410°C. Разрыв ампулы в реакторе происходит обычно при температуре 370–380°C. Кривая скорости реакции синтеза метана на хромо-никелевом и рутениевом катализаторах для различных количеств исследуемого образца представлена на рис. 2. Хроматографический анализ продуктов синтеза показал, что выход метана составляет 95–98%.

Весь процесс синтеза метана, включая подготовку системы, занимает 3–5 ч. Опыт работы на установке показал возможность получения больших количеств рабочего газа (до 25 л  $\text{CH}_4$ ).

В зависимости от того, что анализируется — тритий или радиоуглерод, в реактор вводится соответственно "мертвый"  $\text{CO}_2$  или свободная от трития вода.

При проведении анализа проб воды на содержание в них радиоуглерода последний должен быть выделен из довольно большого образца воды (от 100 до 200 л) в зависимости от содержания бикарбоната в воде. Так

как перевозить столь большие образцы в лабораторию неудобно и дорого, выделение углерода обычно проводится в полевых условиях.

При этом используются два метода: 1) подкисление образца воды и поглощение выделившегося при этом  $\text{CO}_2$  раствором щелочи; 2) осаждение карбонатов из образца воды в большой воронкообразной установке.

Применение первого метода позволяет в полевых условиях, используя разработанную ранее методику [3] и компактную транспортабельную аппаратуру, производить отбор проб для анализа  $^{14}\text{C}$  в течение нескольких часов. При этом сбор двуокиси углерода с помощью микрокомпрессора производится в растворе щелочи. В лаборатории  $\text{CO}_2$  выделяется из получившегося карбоната, очищается и синтезируется в метан. При малом количестве анализируемого газа целесообразно использовать пропорциональный детектор малого объема. В таких случаях использовался счетчик объемом 1,3 л.

Изготовление низкофонового детектора требует чистых от радиоактивных загрязнений материалов, которые должны обладать высокой работой выхода электронов, не сорбировать поверхностью рабочий газ, иметь низкую газоотдачу и хорошо обрабатываться. Изоляторы, кроме того, должны обладать высоким удельным поверхностным сопротивлением и быть химически инертными к рабочему газу и загрязнениям.

Этим требованиям отвечают нержавеющая сталь и фторопласт-4, которые и были выбраны в качестве конструкционных материалов при изготовлении пропорционального счетчика.

Детектор, имеющий рабочий объем 4 л, состоит из цилиндрического катода из нержавеющей стали, в центре которого натянута вольфрамовая нить—анод диаметром 20 мкм. Торцевые изоляторы, в которых крепится анод счетчика, изготовлены из фторопласта.

Пропорциональный счетчик представляет собой разборную конструкцию и предназначен для работы с большими давлениями наполняющего газа (до 6 ат). Счетчик с полупроводниковым предусилителем помещается в металлический стакан с обезвоженным трансформаторным маслом, обеспечивающим высокую и стабильную изоляцию катода и анода детектора. Высоковольтное питание детектора (до 8 кВ) осуществляется двумя выпрямителями типа ВС-22.

Детектор, работающий в пропорциональном режиме, окружен 22 стеклянными счетчиками Гейгера-Мюллера типа СИ-6Г, включенными с ним в антисовпадения. Защитой для этой системы служит разборный "домик", изготовленный из листовой стали (СТ-3) с толщиной стенок не менее 20 см.

Фон детектора в "третиевом" канале при давлении рабочего газа 2,5 ат составлял  $9,2 \pm 0,4$  имп/мин. Зависимость фона от давления в счетчике показана на рис. 3. Наклон прямой обусловлен взаимодействием нейтронной компоненты фона с водородом рабочего газа.

Пропорциональный детектор при различных давлениях наполняющего газа имеет хорошие счетные характеристики — длина плато 400—600 В при наклоне 0,5—1,0%. Получена линейная зависимость рабочего напряжения детектора от давления метана (рис. 4).

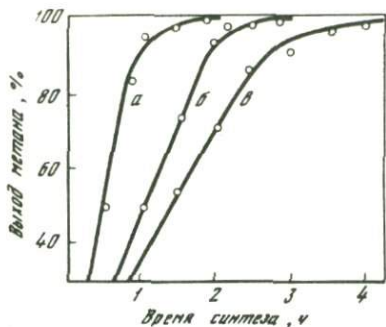


Рис. 2. Зависимость скорости реакции синтеза метана от количества образца и используемого катализатора

Катализаторы: *a* — рутениевый и 20 мл воды; *б* — хромоникелевый и 40 мл воды; *в* — хромоникелевый и 20 мл воды

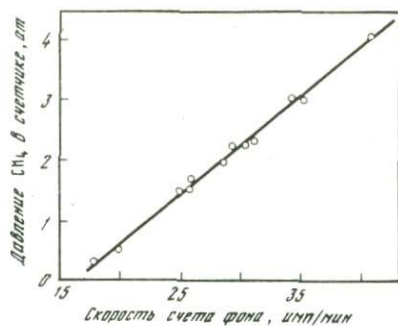


Рис. 3. Зависимость скорости счета фона от давления рабочего газа в счетчике

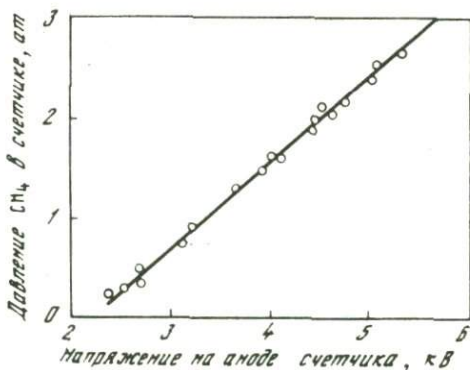


Рис. 4. Зависимость рабочего напряжения счета от давления метана

Регистрация импульсов пропорционального счетчика производится электронной аппаратурой, выполненной на транзисторах и микросхемах. Основными узлами являются усилитель импульсов, дискриминаторы, таймер, блоки логики и контроля, пересчетные устройства.

Разработанная электронная система позволяет одновременно в двух каналах (энергетических "окнах") определять тритий и радиоуглерод. Три канала служат для контроля правильности функционирования системы в целом. Один из них контролирует работу защитных счетчиков кольца антисовпадений, два другие регистрируют мезонную компоненту космического излучения.

Результаты измерений выводятся на цифropечатающее устройство.

## ЖИДКОСТНО-СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ СЧЕТ ТРИТИЯ

Помимо газовых счетчиков для регистрации трития авторами применялся жидкостно-сцинтилляционный счет на спектрометре SL - 30 Intertechnique. В качестве рабочих сцинтилляционных смесей использовались эмульсии и растворы воды в жидких сцинтилляторах на основе диоксана. Эмульсия состояла из двух компонентов: сцинтилляционного раствора (500 мл толуола, 8 г РРО, 200 мг РОРОР и 500 мл октилфеноксиполиэтоксизанола) и воды. Наиболее выгодным составом для счета были равные массы вводимой воды и сцинтилляционного раствора. Зависимость эффективности счета от концентрации воды в растворе показана на рис. 5. Фон в тритиевом канале составлял 10 имп/мин.

Вторая рабочая смесь представляла раствор воды в стандартном жидком сцинтилляторе ЖС-50. Наиболее выгодное соотношение — 4 мл  $H_2O$  и 16 мл ЖС-50 (см. рис. 5). Фон при этом составляет также 10 имп/мин.

Из рис. 5 видно, что счет на эмульсиях имеет определенное преимущество перед счетом на диоксановой системе, так как в этом случае меньше зависимость эффективности счета от содержания воды. Кроме того,

Таблица 1

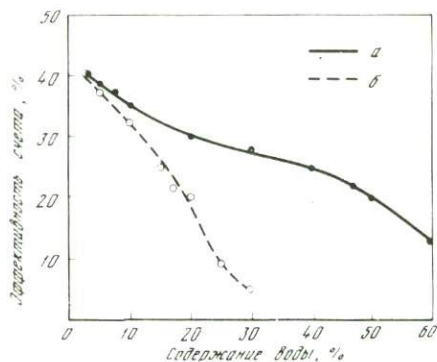
### Основные характеристики регистрирующих радиометрических систем

Параметры	ИВП АН СССР		
Тип счетчика	Газовый		Сцинтилляционный
Режим работы	Гейгеровский	Пропорциональный	Жидкостно-сцинтилляционный
Рабочее вещество	$H_2$ 700 мм, эфир 50 мм	$CH_4$ 2,5 ат	Эмульсия
Приготовление	$H_2O + Mg$	$H_2O + Zn + CO_2$	Смешивание
Время приготовления	1 ч	3-5 ч	5 мин
Фон, имп/мин	7	6; 9	10
Эффективность счета, %	~100	~100	19
Рабочий объем, мл	450	1300; 4000	-
Количество образца, г $H_2O$	0,52	4,2; 13	10
$S_{min}$ в Т.Е. при = 10% и $t = 200$ мин	570	66; 25	183
Концентрационная чувствительность 1 Т.Е. на 1 имп/мин	269	33; 11	73

\* Данные из работы [9].

Рис. 5. Зависимость эффективности счета трития от содержания воды в сцинтиляторе

*a* — эмульсия; *b* — раствор воды в ЖС-50



эмульсии обеспечивают почти вдвое более высокую концентрационную чувствительность (табл. 1).

Несмотря на меньшую чувствительность жидкостно-сцинтилляционного спектрометра по сравнению с лучшими газовыми счетчиками метод имеет важные преимущества, поскольку не требует дополнительной обработки образца воды для приготовления рабочего вещества и, следовательно, обеспечивает более высокую производительность проведения анализов.

для измерения природного трития

ИВП АН СССР	МАГАТЭ*	Исландия*, Университет	СЕА, Сакле*, Франция
Сцинтилляционный	Газовый	Газовый	Сцинтилляционный
Жидкостно-сцинтилляционный	Пропорциональный	Гейгеровский	
Раствор в ЖС-50	$C_2H_6$	$H_2$ 1400 мм, пропан 12 мм	$C_2H_6$ 17 мл, толуол 2 мл, PPO, POPOP
Смешивание	$HT + C_2H_4$	600°C	$C_2HT \rightarrow C_6H_3T_3$
5 мин	1 ч	15 мин	48 ч
10	1,1	5-6	15
20	100	100	34
-	1750	800	-
4	2,5	0,72	10
434	57,3	371	122
174	56	194	41

## КРИТЕРИИ СРАВНЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СИСТЕМ ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИИ ТРИТИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Чувствительность счетной системы определяется минимальной регистрируемой концентрацией трития с заранее заданной ошибкой измерения на известный отрезок времени. Квадратичная ошибка измерения определяется соотношением:

$$\sigma_A^2 = \sigma_{A+B}^2 + \sigma_B^2 = \frac{A+B}{t} + \frac{B}{t}, \quad (1)$$

где  $A$  — скорость счета образца, имп/мин;  $B$  — скорость счета фона, имп/мин;  $\sigma_A$ ,  $\sigma_{A+B}$ ,  $\sigma_B$  — соответствующие квадратичные ошибки.

Поскольку при радиометрических измерениях фон измеряется намного чаще, чем образец, статистическая ошибка счета фона мала. Поэтому ошибку измерения фона разумно определять по нестабильности фона, которая обусловлена нестабильностью регистрирующей аппаратуры, колебаниями космического фона и т.д. Эта величина обозначена через  $\delta_B$ . Относительная ошибка измерения выражена через

$$a = \frac{\delta_A}{A}.$$

При измерении большинства проб природных вод относительная ошибка в 10% является вполне удовлетворительной. Время счета образца определяется производительностью аппаратуры, которая для решения сложных задач в области изотопной гидрологии должна составлять не менее 1000 проб в год. Таким образом, оно не превышает 200 мин. Если скорость счета  $A$  выразить через массу измеряемого образца  $m$  для количества воды, эквивалентного объему рабочего вещества детектирующего устройства, эффективность счета  $e$  и концентрацию трития  $C$ , то

$$A = 0,0072 meC. \quad (2)$$

С учетом этой зависимости соотношение (1) преобразуется следующим образом:

$$C_{\min} = 34,7 \frac{1 + \sqrt{1 + 8[B + 200 \delta_B^2]}}{em}. \quad (3)$$

Если пренебречь флуктуацией фона, то

$$C_{\min} = 34,7 \frac{1 + \sqrt{1 + 8B}}{em}. \quad (3')$$

При выведении соотношений для минимально измеримой активности было сделано предположение, что  $a = 0,1$ ;  $t = 200$  мин. В табл. 1 представлены рабочие характеристики устройств, используемых авторами, и некоторых зарубежных установок, причем  $C_{\min}$  вычислено по соотношению (3').

## РЕЗУЛЬТАТЫ ТРИТИЕВЫХ И РАДИОУГЛЕРОДНЫХ АНАЛИЗОВ

В табл. 2–4 представлены результаты измерений трития и радиоуглерода в природных водах различного типа.

Содержания трития, определенные по трем измерительным методам, приведены в табл. 2. Полученные на пропорциональном детекторе данные показывают хорошую сходимость с результатами двух других методов.

Рабочий макет типовой лаборатории для измерения трития и радиоуглерода в природных водах испытывался в десятом рейсе НИС "Курчатов" в Северной Атлантике в 1971 г.

Результаты измерений трития, полученные в этом рейсе, представлены в табл. 3, где показаны концентрации этого изотопа в различных водах — от атмосферной влаги до глубинных океанических вод.

Близкие по значению концентрации трития в поверхностных и глубинных водах Атлантического океана указывают на хорошую перемешиваемость вод данного района.

Концентрации трития в атмосферной влаге (~50 Т.Е.) и дожде (~70 Т.Е.) над Атлантическим океаном значительно превышают содержание последнего в океанической воде (3–7 Т.Е.), поскольку основной источник поступления этого изотопа находится в стратосфере, куда он занесен в значительных количествах при термоядерных испытаниях в течение последних 15–20 лет.

Содержание трития в поверхностных водах о-ва Ян-Майен и оз. Тингваллатн (Исландия) несколько меньше, чем в атмосфере над данным районом вследствие подпитки этих водоемов подземными водами с незначительной концентрацией этого изотопа.

Концентрации трития порядка 50–100 Т.Е. содержатся в поверхностных водах оз. Байкал и вытекающей из него р. Ангары, а концентрация трития в отдельном дожде в районе г. Красноярска составляла 480 Т.Е.

Таблица 2

Сравнительные данные содержания трития в водных образцах, полученные в сентябре 1971 г. в Атлантическом океане по трем измерительным методам (Т.Е.)

Географические координаты места отбора	Вода	Детекторы		
		пропорциональный	Гейгера-Мюллера	сцинтилляционный
68.05 с.ш. 11.59 з.д.	Поверхностная	7,6±0,7	6,7±0,8	—
69.22 с.ш. 15.22 з.д.	То же	12,8±1,2	—	14,0±1,4
67.19 с.ш., 01.33 з.д.	"	7,0±0,6	7,0±0,8	—
	Дождь*	72,0±7,0	70,0±5,0	—
61.44 с.ш., 22.44 з.д.	Поверхностная	3,7±0,4	—	4,4±0,5

\* В течение месячного плавания.

Таблица 3

Содержание трития в различных типах природных вод, измеренное на установке ИВП

Место отбора	Время отбора	Вода	Содержание трития, Г.Е.
Красноярск	VII 1969	дождь	480
р. Ангара	X 1970	поверхностная	42
р. Ангара	X 1970	"	47
оз. Байкал	X	"	90
"	X	"	85
"	X	на глубине 150 м	98
Атлантический океан, 69 09 с.ш., 17 34 з.д.	IX 1971	поверхностная	11
Атлантический океан	IX 1971	атмосферная	52
Атлантический океан, 61 44 с.ш., 22 44 з.д.	IX 1971	поверхностная	3,7
Атлантический океан, 61 44 с.ш., 22 44 з.д.	IX 1971	на глубине 200 м	4,5
Атлантический океан, 61 44 с.ш., 22 44 з.д.	IX	на глубине	3,8
Исландия, оз. Тингваллатн	IX 1971	поверхностная	23
О-в Ян-Майен, Атлантический океан	IX 1971	из ямы в лавовом потоке	38

Таблица 4

Измерение радиоуглерода пропорциональным методом

Место отбора и условное обозначение пробы	Образец	Дата отбора	Объем детектора, л	Содержание $^{14}\text{C}$ , % от современного
г. Москва	атмосферный $\text{CO}_2$	1971 г.	4	140
г. Москва	атмосферный $\text{CO}_2$	1971 г.	4	137
г. Москва	атмосферный $\text{CO}_2$	1971 г.	4	136
Стандарт радиоуглерода	дерево	1971 г.	4	100
пос. Володарского	атмосферный $\text{CO}_2$	1971 г.	1,3	135
г. Вышний Волочек, водохранилище	поверхностная вода	1969 г.	1,3	100%
г. Калинин, р. Волга	поверхностная вода	1969 г.	1,3	77
Московский водопровод	поверхностная вода	1970 г.	1,3	91

В табл. 4 представлены результаты измерений радиоуглерода в атмосферном  $\text{CO}_2$ , стандарте, поверхностной и подземной воде. Стандарт  $^{14}\text{C}$  получен из радиоуглеродной лаборатории ГЕОХИ АН СССР им. В.И. Вернадского. Образец  $\text{CO}_2$  приготовлен из дуба возрастом 300 лет, использовались годовые приросты 1870–1880 гг. Удельная активность углеродного стандарта равна 13,7 расп./мин на 1 г углерода.

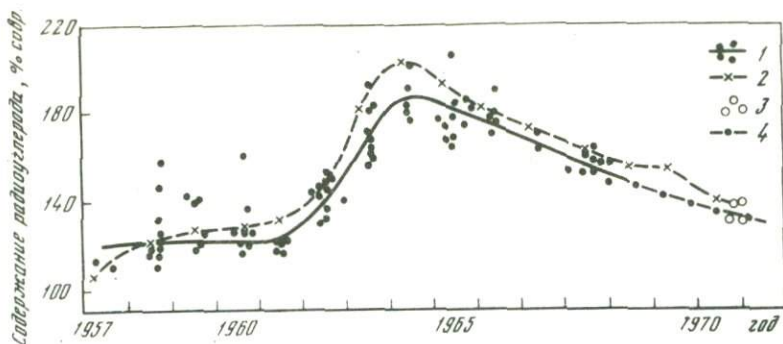


Рис. 6. Временное изменение концентрации  $^{14}\text{C}$  в атмосферном  $\text{CO}_2$

1 — данные Тамерса и др. для  $\text{CO}_2$  из растений; 2 — данные А.П. Виноградова и др. для тропосферного  $\text{CO}_2$ ; 3 — данные авторов для атмосферного  $\text{CO}_2$ ; 4 — экстраполированный участок кривой Тамерса

Концентрация  $^{14}\text{C}$ , обнаруженная в атмосферной углекислоте, превышает содержание радиоуглерода в стандарте на 35–40%, что обусловлено вводом в атмосферу и стратосферу значительных количеств данного радионуклида при термоядерных испытаниях. Вместе с тем рядом исследователей отмечается тенденция спада радиоуглеродной концентрации из-за отсутствия значительных поступлений радиоуглерода неkosмогенного происхождения в настоящее время. Это подтверждается данными наших исследований. Измеренные значения  $^{14}\text{C}$  хорошо ложатся на экстраполированную часть кривой, полученную М. Тамерсом и др. [12] для  $\text{CO}_2$  из растительного покрова вблизи г. Бонна (ФРГ) (рис. 6). Средние значения концентраций  $^{14}\text{C}$  (нижняя кривая) несколько меньше значений концентрации радиоуглерода для тропосферного  $\text{CO}_2$ , полученных в работе [2], что, очевидно, зависит от вклада техногенного  $\text{CO}_2$  в районе г. Бонна.

Относительное содержание  $^{14}\text{C}$  в поверхностных водах, как видно из табл. 4, колеблется от 50 до 100% от современного уровня. Такой разброс концентраций создает некоторую неопределенность в начальной концентрации радиоуглерода в воде и усложняет датирование возраста вод. При определении возраста подземных и захороненных вод принят начальный уровень содержания радиоуглерода в воде, равный 70%.

На основе определения содержания радиоуглерода в поверхностной и подземной водах в 1969 г. проведена оценка возраста и ресурсов Ясханской подпесчаной пресноводной линзы, расположенной в западной части пустыни Каракум [3].

Возраст основного водного тела Ясханской линзы, вычисленный на основе равновесной стационарной модели, равен 7–8 тыс. лет.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана высокочувствительная система, включающая в себя пропорциональный счетчик и установку для синтеза метана, для проведения серийных анализов трития и  $^{14}\text{C}$ .

2. Экспрессность анализа на содержание трития в поверхностных водах достигалась посредством применения жидкостно-сцинтилляционного метода. При этом производительность системы составляла около 1000 измерений в год.

3. Контрольные измерения различных типов природных вод, выполненные пропорциональным, гейгеровским и жидкостно-сцинтилляционным методами, показали хорошую сходимость результатов.

4. Полученные результаты по определению трития и  $^{14}\text{C}$  в природных водах позволяют сделать вывод о применимости методик к изучению циркуляции океанических вод, определению возраста подземных вод и решению широкого круга гидрологических задач.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Виноградов А.П., Девириц А.Л., Добкина Э.И.* Современное содержание трития в природных водах. – Геохимия, 1968, № 10.
2. *Виноградов А.П., Девириц А.Л., Добкина Э.И.* Концентрация  $\text{C-14}$  в тропосфере 1953–1971 гг. – В кн.: Радиоуглерод. Материалы Всесоюзного совещания по проблеме "Вариации содержания радиоуглерода в атмосфере Земли и радиоуглеродное датирование". Вильнюс, Изд. АН ЛитССР, 1971.
3. *Онуфриев В.Г., Карпычев Ю.А., Павлов В.А.* Определение запасов линзовых пресных вод в пустыне радиоуглеродным методом. – Экспресс-информация, сер. 3. М., ЦБНТИ, 1973, вып. 4.
4. *Петрухин В.А., Павлов В.А., Онуфриев В.Г.* и др. Разработка типовой транспортной лаборатории для определения возраста подземных вод с помощью трития и радиоуглерода. – В кн.: Материалы шестого совещания по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. Иркутск – Хабаровск, Изд. Иркутск. Гос. ун-та, 1972.
5. *Романов В.В., Сойфер В.Н.* Аппаратура и методика измерения природного трития. – В кн.: Ядерная геофизика. М., Гостоптехиздат, 1962.
6. *Anand L.S., Lal D.* Synthesis of methane from water for tritium measurements. – Nature, 1964, v. 201.
7. *Bainbridge A.E., Sandoval P., Suess H.E.* Natural tritium measurements by ethane counting. – Science, 1961, v. 134.
8. *Buttler H., Stahl W.* A low-level Geiger counter for tritium. – In: Tritium in the physical and biological sciences, v. I. IAEA-INIS, Vienna, 1962.
9. *Cameron J.F.* Survey of systems for background counting of tritium in water. – In: Radioactive dating and methods low-level counting. IAEA-INIS, Vienna, 1967.
10. *Fulitz G.W.* Sensitive tritium counter with a propane proportional counting system. – Rev. Sci. Instrum., 1963, v. 34, N 9.
11. *Lal D., Athavale R.N.* The measurement of tritium activity in natural waters. Pt I, Techniques. – Proc. Indian Acad. Sci. A, 1966, v. 63, N 3.
12. *Tamers M.A., Scharpenseel N.W.* Sequential sampling of radiocarbon in groundwater. – In: Isotopes in hydrology. IAEA-INIS, Vienna, 1970.
13. *Vries A.E. de, Vries H. de.* Radiocarbon dating up to 70000 yavs by isotopic enrichment. – Science, 1958, v. 128.

## СОДЕРЖАНИЕ

<p>✓ <i>В.И. Ферронский.</i> Изотопия природных вод и проблема происхождения Земли и ее гидросферы . . . . .</p> <p><i>В.С. Брезгунов.</i> Закономерности распределения стабильных изотопов водорода и кислорода природных вод при их глобальном кругообороте . . . . .</p> <p><i>В.В. Романов.</i> Закономерности распределения трития в природных водах . . . . .</p> <p>✓ <i>В.Г. Онуфриев.</i> Закономерности распределения летучих элементов в верхней оболочке Земли и формирование их изотопного состава . . . . .</p> <p><i>Л.С. Власова, В.С. Брезгунов.</i> Формирование изотопного состава водорода и кислорода рассолов в природных условиях на основе модельных расчетов . . . . .</p> <p><i>Л.С. Власова.</i> Процессы фракционирования изотопов водорода и кислорода воды при ее движении в пористых средах . . . . .</p> <p><i>И.К. Морковкина.</i> Использование трития для изучения процессов питания грунтовых вод . . . . .</p> <p><i>Л.С. Власова, Н.А. Лебедева, В.В. Романов.</i> Использование природного трития для изучения условий влагооборота трещинно-поровых вод массива Арагац . . . . .</p> <p><i>В.Г. Онуфриев, Ю.А. Карпычев, В.А. Павлов.</i> Углеродный цикл как геохимическая основа применения радиоуглеродного метода при исследовании природных вод . . . . .</p> <p>✓ <i>Ю.А. Карпычев.</i> Палеоклиматические исследования с помощью <sup>14</sup>C . . . . .</p> <p><i>Ю.А. Карпычев.</i> Аппаратурно-статистический контроль для выявления ложных импульсов в пропорциональном счетчике . . . . .</p> <p><i>В.А. Павлов, В.А. Петрухин, В.В. Романов, Л.В. Сальнова.</i> Комплекс аппаратуры для анализа природных вод на содержание трития и радиоуглерода . . . . .</p>	<p>3</p> <p>10</p> <p>46</p> <p>90</p> <p>119</p> <p>140</p> <p>165</p> <p>180</p> <p>193</p> <p>213</p> <p>222</p> <p>229</p>
--	--

**Изотопия природных вод и проблема происхождения Земли и ее гидросферы.** Ферронский В.И. — В кн.: Изотопия природных вод. М., "Наука", 1978. 3–9.

Анализируются данные о наблюдаемом закономерном обогащении верхней оболочки Земли тяжелыми изотопами водорода, кислорода, углерода, серы и благородных газов. Дается объяснение наблюдаемым фактам с позиций конденсационного происхождения Земли и ее гидросферы.

Библ. 14 назв.

УДК 546.02:551.4

**Закономерности распределения стабильных изотопов водорода и кислорода природных вод при их глобальном кругообороте.** Брезгунов В.С. — В кн.: Изотопия природных вод. М., "Наука", 1978. 10–45.

На основе физических моделей оцениваются масштабы фракционирования стабильных изотопов водорода и кислорода при фазовых переходах воды в природе. Анализируются и обобщаются закономерности распределения дейтерия и кислорода-18 в природных водах, участвующих в гидрологическом цикле. Показано, что распределение изотопов водорода и кислорода контролирует их наблюдаемое распределение в различных элементах гидрологического цикла: в океанических водах, в атмосферном паре и осадках, в континентальных водах.

Табл. 1, ил. 8, библ. 30 назв.

УДК 546.02:551.4

**Закономерности распределения трития в природных водах.** Романов В.В. — В кн.: Изотопия природных вод. М., "Наука", 1978. 46–89.

На основе экспериментальных данных рассмотрены закономерности пространственного и временного распределения трития в атмосферных осадках. Даны обобщения по распределению трития в глобальном масштабе. Исследованы основные закономерности распределения трития в поверхностных океанических водах. Представлен обширный материал по изотопному составу вод Северной Атлантики. Приведены данные по формированию изотопного состава поверхностных вод суши на ряде примеров.

Табл. 12, ил. 23, библ. 71 назв.

УДК 550.42 + 551.12

**Закономерности распределения летучих элементов в верхней оболочке Земли и формирование их изотопного состава.** Онуфриев В.Г. — В кн.: Изотопия природных вод. М., "Наука", 1978. 90–118.

Сделана попытка объяснить наблюдаемое распределение летучих элементов и их изотопного состава верхней оболочки Земли на основе рассмотрения предложенной теоретической модели, вытекающей из гипотезы конденсационного происхождения тел солнечной системы. В рамках принятой модели показано, что наблюдаемый на Земле дефицит отдельных летучих элементов закономерно возрастает с ростом относительной летучести этих элементов или их соединений. Сделано заключение о восстановительном характере первоначальной атмосферы Земли, о формировании гидросферы из космического резервуара воды и об обогащенности летучих элементов верхней оболочки Земли тяжелыми изотопами.

Табл. 9, ил. 4, библ. 35 назв.

УДК 546.02:550.4

**Формирование изотопного состава водорода и кислорода рассолов в природных условиях на основе модельных расчетов.** Власова Л.С., Брезгунов В.С. В кн.: Изотопия природных вод. М., "Наука", 1978. 119–139.

Проведена оценка изотопного состава рассолов, формирующихся при испарении соленых вод в природных условиях на основе теоретических расчетов. Результаты

модельных расчетов показали, что при различных сочетаниях природных факторов, возможно образование рассолов в широком диапазоне концентраций дейтерия и кислорода-18: от +165 до -130‰ для  $\delta D$  и от +40 до -28‰ для  $\delta^{18}O$ . При этом главная роль принадлежит таким параметрам окружающей среды, как влажность и изотопный состав атмосферного пара. Ограниченность условий образования крупных морских солеродных бассейнов в природе сужает диапазон расчетных концентраций до  $+80 \div -40$ ‰ для  $\delta D$  и  $+22 \div -3$ ‰ для  $\delta^{18}O$ , что позволяет использовать изотопные данные при решении вопросов генезиса ископаемых рассолов.

Табл. 4, ил. 5, библ. 30 назв.

УДК 546.02:550.4

**Процессы фракционирования изотопов водорода и кислорода воды при ее движении в пористых средах.** В л а с о в а Л.С. В кн.: Изотопия природных вод. М., "Наука", 1978. 140–164.

На примерах Днепровско-Донецкого и Амударьинского артезианских бассейнов рассмотрены простые геологические модели смещения седиментационных и инфильтрационных вод с точки зрения наибольшего соответствия наблюдаемому распределению изотопов водорода и кислорода в подземных водах. Постулируется фракционирование изотопов водорода и кислорода под влиянием адсорбционных, диффузионных и электрохимических процессов в природных средах и оценивается эффект суммарного микропорового разделения при формировании изотопного состава подземных вод. Отводятся преимущественная роль адсорбционному механизму разделения изотопов при движении пластовых вод.

Табл. 7, ил. 7, библ. 29 назв.

УДК 546.02:551.495

**Использование трития для изучения процессов питания грунтовых вод.** Морковкина И.К. – В кн.: Изотопия природных вод. М., "Наука", 1978. 165–179.

Приведены результаты многолетних исследований закономерностей распределения трития в грунтовых водах, выполненных в районе Каменной степи, Воронежской обл., где имеют распространение надморенные суглинки. Предложена методика оценки питания грунтовых вод, изучения процесса инфильтрации, определения количества связанной почвенной влаги на основе тритиевых измерений для рассмотренных условий.

Табл. 2, ил. 7, библ. 12 назв.

УДК 546.02:551.49

**Использование природного трития для изучения условий влагооборота трещинно-поровых вод массива Арагац.** В л а с о в а Л.С., Лебедева Н.А., Романов В.В. – В кн.: Изотопия природных вод. М., "Наука", 1978. 180–192.

Приводятся результаты исследований по изучению трития в атмосферных осадках и подземных водах вулканического массива Арагац за период с 1970 по 1972 гг. На основе простых физических моделей получены количественные характеристики подземного стока в условиях распространения трещиноватых пород.

Табл. 3, ил. 4, библ. 4 назв.

УДК 546.02:551.4

**Углеродный цикл как геохимическая основа применения радиоуглеродного метода при исследовании природных вод.** Онуфриев В.Г., Карпычев Ю.А., Павлов В.А. – В кн.: Изотопия природных вод. М., "Наука", 1978. 193–212.

Рассматриваются различные проявления углеродного цикла на Земле и основные пространственно-временные закономерности распределения радиоуглерода в природе. Обсуждаются вопросы применения радиоуглеродного метода для изучения подземных вод. На конкретных гидрогеологических объектах иллюстрируются возможности метода.

Табл. 6, ил. 4, библ. 29 назв.

УДК 546.02:551.350.6

**Палеоклиматические исследования с помощью  $^{14}\text{C}$ .** Карпычев Ю.А. — В кн.: Изотопия природных вод. М., "Наука", 1978. 213–221.

Рассматриваются условия применения радиоуглеродного метода для реставрации колебания уровня морей и озер. Приведены конкретные примеры датировки древних береговых образований.

Табл. 2, библи. 17 назв.

УДК 539.16.07

**Аппаратурно-статистический контроль для выявления ложных импульсов в пропорциональном счетчике.** Карпычев Ю.А. — В кн.: Изотопия природных вод. М., "Наука", 1978. 222–228.

Появление ложных импульсов в пропорциональном счетчике может существенно влиять на стабильность фона при регистрации низких активностей. Дано описание установки, регистрирующей ложные импульсы. Приведены результаты экспериментов, выполненных на установке.

Табл. 2, ил. 3, библи. 2 назв.

УДК 621.039.55 + 551.48.

**Комплекс аппаратуры для анализа природных вод на содержание трития и радиоуглерода.** Павлов В.А., Петрухин В.А., Романов В.В., Сальнов Л.В. — В сб.: Изотопия природных вод. М., "Наука", 1978. 229–240.

В работе описана применяемая авторами методика измерения трития и радиоуглерода газовым пропорциональным и жидкостно-сцинтилляционным методом. Рассматриваются сравнительные характеристики существующих в настоящее время радиометрических низкофоновых счетных систем. Приводятся результаты измерений содержания трития и радиоуглерода в океанических, атмосферных водах, а также в поверхностных и подземных водах суши.

Табл. 4, ил. 6, библи. 13 назв.

### ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
32	10 св.	106	10,6
94	13 сн.	$\delta^{13}_O$	$\delta^{13}_C$

Зак. 180. Изотопия природных вод

2 р. 80 к.

2574



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»