

*Х.Йордан
И.Пилот
М.Шёне
Х.Шульце*

**ИЗОТОПЫ
РЕДКИХ ГАЗОВ
В ГИДРО-
ГЕОЛОГИИ**

МОСКВА «МИР» 1983

*Hanspeter Jordan, Joachim Pilot,
Martina Schöpe und Horst Schulze*

Edelgasisotope in der Hydrogeologie

Ein Beitrag zur Isotopenhydrogeologie



VEB DEUTSCHER VERLAG
FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE
LEIPZIG

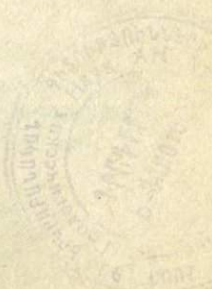
Х.Йордан
И.Пилот
М.Шёне
Х.Шульце

ИЗОТОПЫ РЕДКИХ ГАЗОВ В ГИДРО- ГЕОЛОГИИ

Перевод с немецкого
канд. геол.-мин. наук Л. Н. БАРАБАНОВА
под редакцией
д-ра техн. наук В. И. ФЕРРОНСКОГО

5357

МОСКВА «МИР» 1983



Йордан Х., Пилот И., Шёне М., Шульце Х.
Изотопы редких газов в гидрогеологии: Пер.
с нем. — М.: Мир, 1983. — 80 с., ил.

Работа ученых Фрейбергской горной академии (ГДР), содержащая большой материал по использованию изотопов редких газов, главным образом гелия, аргона и неона, для решения научных и прикладных задач гидрогеологии.

Для гидрогеологов, геохимиков, гидрохимиков, преподавателей, аспирантов и студентов геологических учебных заведений.

Редакция литературы по геологии

И 1904060000 — 000
041(01) — 83

© VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979

© Перевод на русский язык, «Мир», 1983

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Датирование подземных вод является неотъемлемой частью большинства гидрогеологических исследований, связанных с изучением их генезиса, ресурсов и динамики.

До недавнего времени в силу отсутствия прямых методов измерения оценка возраста подземных вод, как правило, производилась на основе данных о геологическом возрасте водовмещающих пород, а динамические эффекты водопритока, разгрузки и смешения оценивались косвенно по результатам анализа растворенных и взвешенных в воде компонентов (солей, органического вещества, газов и пр.). Лишь с развитием методов изотропной гидрогеохронологии проблема датирования подземных вод стала реально разрешимой. В настоящее время успешно развиваются и находят практическое применение методы датирования подземных вод, основанные на использовании космогенных радиоактивных изотопов (Т, ^{14}C , ^{22}Na , ^{36}Cl и др.), изотопов тяжелых радиоактивных элементов ториевого и уранового рядов (^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{222}Rn и др.) и изотопов благородных газов (^4He , ^{20}Ne , ^{21}Ne , ^{22}Ne , ^{36}Ar , ^{38}Ar , ^{40}Ar , ^{85}Kr).

В основе метода радиоизотопного датирования подземных вод лежит известный фундаментальный закон радиоактивного распада. Возраст воды t выражается через константу радиоактивного распада τ изотопа и его концентрации C_0 и C в момент попадания в гидрогеологическую систему и в момент наблюдения:

$$t = \tau \ln \frac{C_0}{C}.$$

В тех случаях, когда наблюдение удобно вести по продуктам распада используемого радиоактивного изотопа, концентрации C и C_0 относятся к продуктам его распада.

Широкий спектр значений постоянной радиоактивного распада τ для перечисленных выше изотопов обеспечивает возможность датирования подземных вод в диапазоне от нескольких лет для современных инфильтрационных вод до геологических времен, определяемых миллионами лет, для древних подземных вод.

Необходимо отметить, что, несмотря на исключительную простоту принципиальных идей метода, при его практической реализации встречается ряд трудностей. Одна из них заключается в условности самого понятия «возраст воды». Возрастом воды рассматриваемого подземного бассейна можно было бы назвать время, которое прошло с момента завершения формирования бассейна до момента наблюдения. Однако для реальных подземных вод точка отсчета, т. е. время завершения формирования бассейна, оказывается также условной. Кроме того, в природе отсутствуют замкнутые гетерогенные по своему вещественному составу водные бассейны. В этой связи точка начала отсчета времени в гидрогеохронологии принимается условно, а само понятие возраста воды часто заменяется понятиями «время пребывания», «время водообмена», «время добегания» и т. д.

Возникает также методическая трудность определения начальной концентрации исследуемого радиоактивного изотопа. Нам также оказываются неизвестными многие палеогидрогеологические условия времени начала отсчета возраста. Часто отсутствуют сведения о последующих условиях пребывания подземных вод в бассейне (условиях водопритока и разгрузки, диффузии, сорбции, выщелачивания и др.). В этой связи при решении практических задач обычно вводятся дополнительные условия, которые конкретизируют постановку задачи. В ряде случаев эти условия удается оптимизировать путем использования нескольких изотопов, поведение которых во времени определяется независимыми гидрогеохимическими факторами.

Указанные объективные трудности не умаляют принципиальных достоинств метода радиоизотопного датирования подземных вод, и его популярность и практическая значимость непрерывно растут.

В Советском Союзе опубликован ряд обобщающих работ по датированию подземных вод с помощью космогенных и радиогенных изотопов. Среди них назовем монографии В. В. Чердынцева (Уран-234. — М.: Атомиздат, 1969), П. И. Чалова (Изотопное фракционирование природного урана. — Фрунзе: Илим, 1975), коллектива авторов под ред. В. И. Феррон-

ского (Природные изотопы гидросферы. — М.: Недра, 1975). Ряд статей, посвященных этой проблеме, опубликован в недавних выпусках трудов Института водных проблем АН СССР (Изотопия природных вод. — М.: Наука, 1978; Изотопные исследования природных вод. — М.: Наука, 1979; Исследование природных вод изотопными методами. — М.: Наука, 1981). Многочисленные основополагающие работы по геохимии благородных газов и их использованию в геохронологии опубликованы Е. К. Герлингом с его учениками, Ю. А. Шуколюковым, В. П. Якуцени, В. П. Савченко и другими советскими исследователями.

Однако обобщающих работ по датированию подземных вод с использованием изотопов благородных газов в нашей литературе не было. Предлагаемая читателю работа группы исследователей из Фрейбергской горной академии (ГДР) восполняет этот пробел. Как отмечают сами авторы, они ставили перед собой задачу развить ряд известных методов геохронологии в приложении к исследованию возраста подземных вод с помощью изотопов благородных газов на основе использования современной техники масс-спектрометрических измерений. Эта работа отличается четкостью постановки задачи, высоким уровнем профессионального подхода к исследованию конкретных гидрогеологических объектов и детальностью анализа при интерпретации полученных результатов. Высокий уровень сделанных обобщений и описанных собственных результатов был обеспечен благодаря содружеству авторов книги — специалистов в области гидрогеологии, гидрогеохимии и техники измерений.

Можно надеяться, что книга будет встречена советскими специалистами с большим интересом и послужит добрым примером для новых инициатив в области датирования подземных вод.

В. Ферронский

ВВЕДЕНИЕ

Редкие газы и их изотопы довольно широко распространены в природе и при определенных физико-химических условиях растворяются в воде. Изотопы редких газов, находящихся в свободном состоянии или растворенные в подземных водах, несут информацию об условиях формирования месторождений этих вод и их «физическом», т.е. моделируемом, или кажущемся, возрасте. Редкие газы в силу их инертности не вступают при нормальных условиях в химические реакции с другими элементами, но они весьма летучи. Поэтому при исследовании редких газов такие операции, как отбор проб, замеры и интерпретация экспериментальных данных, представляют определенную проблему.

В предлагаемой краткой сводке изложены результаты научных исследований, проведенных Фрейбергской горной академией с целью использования изотопов редких газов в гидрогеологии. В задачу работы входит не разработка новой методики, а совершенствование опыта предшествующих исследований [7, 12] и всесторонний анализ возможностей гидрогеологического применения этого метода.

Авторы считают своим приятным долгом выразить сердечную признательность за обсуждение итогов работы и поддержку ее публикации проф., д-ру Х. Й. Рёслеру, д-ру К. Коху, доц., д-ру К. Фрёлыху, д-ру Д. Хеберту и инженеру Р. Блютиг (Фрейбергская горная академия).

1. Геохимическая характеристика редких газов

1.1. Происхождение изотопов редких газов. *1.1.1. Основные факторы, влияющие на фракционирование редких газов.* Редкие газы, относящиеся к восьмой группе периодической системы элементов, в силу строения их атомов обладают малой реакционной способностью и не входят при нормальных условиях в химические и биохимические соединения. Газы эти химически инертны и поэтому весьма удобны для специальных ядерно-физических исследований.

Особенности образования и миграции обуславливают фракционирование редких газов в разных оболочках Земли и космосе. Концентрации газов зависят в основном от следующих пяти факторов [39]:

- 1) первичного состава редких газов, сформировавшегося в начальный период развития Земли;
- 2) кларковых содержаний и свойств радиоактивных элементов, генерирующих редкие газы; времени их накопления;
- 3) физико-химических свойств редких газов;
- 4) их сохранности в кристаллической решетке минералов, содержащих редкие газы;
- 5) геолого-тектонических условий.

В табл. 1 приведены данные о содержании долгоживущих изотопов редких газов в атмосфере и их относительной распространенности.

1.1.2. Ядерно-физические процессы образования изотопов редких газов. Ядерно-физические процессы образования изотопов редких газов составляют основу для разработки физического метода определения возраста. Надо иметь в виду, что различные процессы образования изотопов до сих пор недостаточно изучены и спорны, а некоторые, вероятно, еще совсем неизвестны.

Генезис радиоактивных изотопов упоминается в нашей ра-

боте лишь частично, так как практическое применение этого явления в гидрогеологических исследованиях до сих пор не играет значительной роли. Хлопин и др. [см. 6] установили, что гелий представляет собой смесь радиогенного (особенно ^4He) и первичного (^3He и ^4He) газов. Данная гипотеза опирается на исследование отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в космосе и оболочках Земли. Изотоп ^4He образуется в космосе, атмосфере и литосфере:

Таблица 1

Распространенность стабильных изотопов редких газов в атмосфере

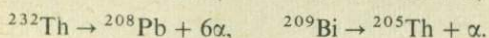
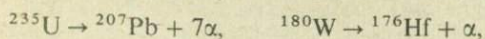
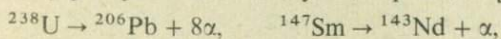
A — Херц [см. 49]; B — Д'Анс и Лакс [см. 37]; B — Юри [см. 49]

Изотоп	Относительная распространенность, % (A)	Содержание в атмосфере, об. %	
He ^3He	0,00013	$5 \cdot 10^{-11}$	} (B)
^4He	99,99987	$5 \cdot 10^{-4}$	
Ne ^{20}Ne	90,92	$16,4 \cdot 10^{-4}$	} (B)
^{21}Ne	0,257	$0,046 \cdot 10^{-4}$	
^{22}Ne	8,82	$1,59 \cdot 10^{-4}$	
Ne _{общ}	—	$18,0 \cdot 10^{-4}$	
Ar ^{36}Ar	0,337	$31,4 \cdot 10^{-4}$	} (B)
^{38}Ar	0,063	$5,8 \cdot 10^{-4}$	
^{40}Ar	99,6	0,924	
Ar _{общ}	—	0,9325	
Kr ^{78}Kr	0,354	$0,6 \cdot 10^{-4}$	} (B)
^{80}Kr	2,27	$3,45 \cdot 10^{-6}$	
^{82}Kr	11,56	$17,4 \cdot 10^{-6}$	
^{83}Kr	11,56	$17,4 \cdot 10^{-6}$	
^{84}Kr	56,90	$85,4 \cdot 10^{-6}$	
^{86}Kr	17,37	$26,1 \cdot 10^{-6}$	
Kr _{общ}	—	$150 \cdot 10^{-6}$	
Xe ^{124}Xe	0,096	$0,80 \cdot 10^{-8}$	} (B)
^{126}Xe	0,090	$0,80 \cdot 10^{-8}$	
^{128}Xe	1,919	$15,36 \cdot 10^{-8}$	
^{129}Xe	26,44	$211,20 \cdot 10^{-8}$	
^{130}Xe	4,08	$32,64 \cdot 10^{-8}$	
^{131}Xe	21,18	$169,40 \cdot 10^{-8}$	
^{132}Xe	26,89	$215,20 \cdot 10^{-8}$	
^{134}Xe	10,44	$83,60 \cdot 10^{-8}$	
^{136}Xe	8,87	$71,00 \cdot 10^{-8}$	
Xe _{общ}	—	$800,00 \cdot 10^{-8}$	

а) реакции в космосе, наиболее известные из которых описаны в работе [39], играют подчиненную роль и поэтому здесь не рассматриваются;

б) в атмосфере ядерные реакции [39] ^{14}N с нейтронами приводят к образованию трития (Т) и ^4He (источником нейтронов в реакции $^{14}\text{N} + n \rightarrow \text{T} + ^4\text{He}$ служит космическое излучение, а α -частицы этого излучения при взаимодействии с электронами атмосферы образуют атомы He);

в) в литосфере происходят следующие реакции [17]:



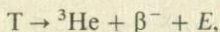
Из этих данных вытекает, что главными источниками ^4He являются изотопы урана и тория. Оба элемента составляют, очевидно, общую основу для образования гелия в единице объема горной породы за время τ (в гбдах) согласно формуле [58]

$$N_{\text{He}} = (1,2\text{U} + 0,29\text{Th}) \tau \cdot 10^{-7} \text{ см}^3. \quad (1a)$$

При расчетах содержание урана и тория в породе следует выражать в граммах и соблюдать условие $\tau < 100$ млн. лет.

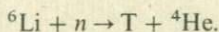
Поскольку период полураспада урана и тория составляет величину порядка 10^9 лет, количество образующегося гелия в последние 100 млн. лет может считаться постоянным.

Установлена [6] линейная зависимость между содержаниями ^3He и ^4He в природных газах; это указывает на то, что ^3He имеет преимущественно радиогенное происхождение. Образование ^3He происходит на Земле главным образом из ^3H , или Т (трития с периодом полураспада приблизительно 12,3 лет), по реакции



где E — энергия.

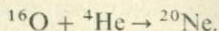
Следовательно, чтобы представить себе процесс образования ^3He , необходимо исследовать условия образования трития. Установлено [4], что наиболее существенной для его образования является следующая реакция (эффективное сечение 900 барн):



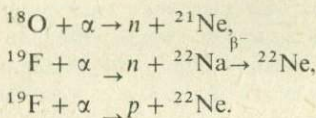
Моррисон и др. (1955) предполагали, что образование ^3He зависит от распада урана и тория, так как спонтанное рас-

щепление ^{238}U дает значительный выход нейтронов, и что в целом накопление гелия на Земле происходит радиогенным путем, а первичный гелий полностью отсутствует.

С другой стороны, до сих пор неизвестны ядерно-физические источники образования ^{20}Ne на Земле, и он считается первичным. Образование ^{20}Ne происходит в космосе следующим образом [13]:



Многими авторами установлено (см. [39]), что урановые минералы и природные газы обогащены ^{21}Ne и ^{22}Ne по сравнению с их содержанием в атмосфере, и это позволяет предполагать следующие вероятные ядерные реакции образования указанных изотопов:



Имеются указания [39] на то, что должны существовать и иные реакции, ведущие к образованию ^{21}Ne и ^{22}Ne , так как во многих минералах наблюдается корреляция не только между кислородом и фтором, но и между обоими изотопами.

Избыточные количества ^{21}Ne и ^{22}Ne в минералах по сравнению с содержаниями этих изотопов в атмосфере могут быть определены по формулам [16]:

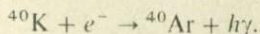
$$^{21}\text{Ne}_{\text{изб}} = ^{21}\text{Ne}_{\text{общ}} - ^{20}\text{Ne}_{\text{общ}} \left(\frac{^{21}\text{Ne}}{^{20}\text{Ne}} \right)_{\text{атм}}, \quad (2a)$$

где $^{21}\text{Ne}_{\text{изб}}$ — избыточное количество радиогенного ^{21}Ne , $^{21}\text{Ne}_{\text{общ}}$ и $^{20}\text{Ne}_{\text{общ}}$ — общие количества изотопов в образце, $\left(\frac{^{21}\text{Ne}}{^{20}\text{Ne}} \right)_{\text{атм}}$ — отношение изотопов в атмосфере, и

$$^{22}\text{Ne}_{\text{изб}} = ^{22}\text{Ne}_{\text{общ}} - ^{20}\text{Ne}_{\text{общ}} \left(\frac{^{22}\text{Ne}}{^{20}\text{Ne}} \right)_{\text{атм}} \quad (26)$$

Изотоп ^{40}Ar , наиболее распространенный изотоп как аргона, так и редких газов воздуха вообще, образуется при ядерном распаде ^{40}K . Естественный изотоп ^{40}K (его распространенность 0,0119%) образуется при распаде ^{40}Ca с вероятностью $\approx 89\%$ путем β^- -излучения и при распаде ^{40}Ar (вероятность $\approx 11\%$)

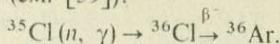
путем К-захвата и γ -излучения по следующему уравнению [47]:



Согласно работе [58], степень продуцирования ^{40}Ar (N_{Ar}) аналогична степени продуцирования He, см. формулу (1a):

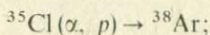
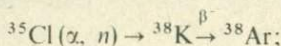
$$N_{\text{Ar}} = (3,99\text{K}) \cdot \tau \cdot 10^{-12} \text{ см}^3. \quad (16)$$

Изотоп ^{36}Ar может образоваться путем нейтронной активации в урановых минералах по уравнению, приведенному в работе Шуколюкова (1970) (см. [39]):



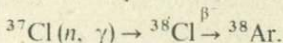
Относительно образования ^{38}Ar в урановых минералах имеются три гипотезы [15]:

1. Под действием α -распада урана и тория и продуктов их деления возможны следующие ядерные реакции [15]:



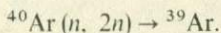
эти реакции приведены в работах Флеминга и др. (1953) и Уэтерилла (1954) (см. [15]).

2. Согласно названным выше авторам, ^{38}Ar может образоваться путем абсорбции нейтронов:



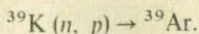
3. По Герлингу и др. (1959) (см. [15]), ^{38}Ar образуется путем спонтанного расщепления ядер. Предполагается также, что это может приводить и к образованию ^{40}Ar [1], поскольку содержание последнего коррелируется с содержанием ^{38}Ar . В ряде работ ([8]; Пилот и Рёслер, 1975) указывается на повышенное содержание ^{40}Ar над тектоническими разломами и делается вывод о частичном выделении ювенильного ^{40}Ar в результате дегазации верхней мантии.

Радиоактивный изотоп ^{39}Ar , который используется для решения гидрогеологических задач (см. разд. 2.2.3), возникает под действием космического излучения в атмосфере. В качестве важнейшей реакции его образования приводится следующая [45]:



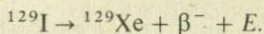
Для датирования по ^{39}Ar следует иметь в виду и другую

реакцию его образования в различных горных породах:



Источником нейтронов здесь является спонтанное деление ^{238}U .

Криптон и ксенон образуются как при спонтанном делении тяжелых ядер радиоактивных элементов, так и при их расщеплении, индуцированном нейтронами. Криптон образуется в большей степени за счет спонтанного деления ^{235}U [14] и в меньшей путем расщепления урана средними и быстрыми нейтронами. Экспериментальными работами [3] установлено, что содержание ^{86}Kr , ^{83}Kr и ^{82}Kr в каменных метеоритах выше, чем в атмосфере, на основании чего сделан вывод о космическом происхождении некоторых изотопов криптона. Для решения вопроса, возникает ли криптон путем спонтанного или индуцированного нейтронами расщепления, применяют те изотопы, способ образования которых хорошо известен. К индикаторам такого рода относится ^{129}Xe [14], образующийся путем расщепления под действием нейтронов. Если в опыте происходит обогащение ^{129}Xe , то можно предположить, что и другие изотопы редких газов могут возникать таким же образом. Изотоп ^{129}Xe образуется также путем распада ^{129}I [18]:



Согласно Куроде (1960) (см. [18]), ксенон образуется главным образом за счет ядерного расщепления. Исследования показали, что расщепление ^{238}U и ^{242}Sm дает максимумы ксенона с атомным весом 132, чему соответствует наибольшая распространенность этого изотопа. Таким образом, проявление криптона и ксенона в солнечной системе зависит от нейтронной активности, и этим объясняется наблюдаемая распространенность ^{131}Xe и ^{132}Xe в атмосфере [18].

1.2. Важнейшие физико-химические свойства редких газов.

Физические связи изотопов редких газов в кристаллических решетках содержащих их минералов довольно различны. Коэффициент выхода гелия в уранините составляет лишь около 5% [1], тогда как для криптона он равен 21%, а для ксенона даже 30%. Тем самым коэффициент выхода возрастает с увеличением атомного веса.

После выделения из кристаллической решетки редкие газы мигрируют с различными скоростями по порам и трещинам горных пород и накапливаются в определенных благоприятных

условиях. Скорость миграции и количество транспортируемого газа определяются, с одной стороны, его физико-химическими свойствами и, с другой стороны, свойствами диффузионной среды. Свойства газа зависят главным образом от его плотности и атомного радиуса. На рис. 1 показана одна из основных зависимостей, которая выражена в изменении коэффициента диффузии D газа в связи с его плотностью ρ .

Растворимость редких газов зависит от вида растворителя (в масле она, например, больше, чем в воде) и от температуры, давления и солёности в системе, причем растворимость снижается до определенной степени с повышением температуры, увеличивается с повышением давления и снижается с повышением солёности раствора.

Как показано на рис. 2, непосредственная связь между плотностью газов и их растворимостью в воде отсутствует. Благодаря высокой растворимости аргон в гидросфере также является преобладающим редким газом.

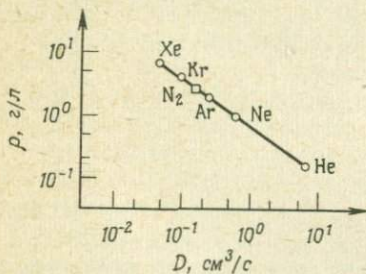


Рис. 1. Зависимость коэффициентов диффузии D редких газов от их плотности (по Фастовскому, 1964 и [17, 39]).

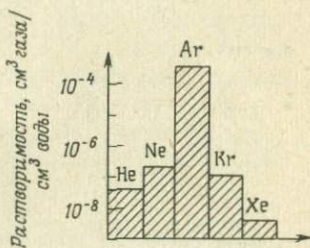


Рис. 2. Растворимость He, Ne, Ar, Kr и Xe в дистиллированной воде при температуре 0°C и давлении 760 мм рт. ст. [41].

1.3. Распределение редких газов в космосе и оболочках Земли. Выше (см. разд. 1.1.1) были названы пять факторов, влияющих на концентрации редких газов и ведущих к весьма различному содержанию их в космическом пространстве и оболочках Земли. В табл. 2 и 3 представлены данные о распределении редких газов и о соотношениях их изотопов в космосе и в пределах Земли.

Таблица 2

Распределение редких газов в космосе и оболочках Земли
(содержания газов приведены к содержаниям гелия)

A — Зюсс и др. (1956); *B* — Юри (1959) (см. [49]); *B* — Виноградов (1967) (см. [39]); *Г* — Мазор [40]; *Д* — Майер [39]

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Космос (<i>A</i>)	1	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$
Атмосфера до высоты ~90 км (<i>B</i>)	1	3,6	1850	0,3	0,016
Океаническая вода (<i>B</i>)	1	3,6	6400	1,2	0,14
Гидросфера, термальные во- ды (<i>Г</i>)	1	0,08	63,5	0,012	0,0026
Литосфера	Большие колебания, зависящие от воз- раста и типа горных пород; например, для He от 10^{-6} до 20 об. % (<i>Д</i>)				
Верхняя мантия	Нет данных				

Таблица 3

Изменение изотопных отношений редких газов в космосе и оболочках
Земли

A — Пешия и др. (1965), Блюхер (1969); *B* — Мамырин и др. 1968);
B — Моррисон и др. (1955); *Г* — Кларк и др. (1969) и [6]; *Д* — [6];
E — Виноградов (1972); *Ж* — Хейманн и др. (1970), [39]; *З* — [40];
И — [18]; *К* — [39]

	$^3\text{He} : ^4\text{He}$	$^{20}\text{Ne} : ^{21}\text{Ne} : ^{22}\text{Ne}$	$^{40}\text{Ar} : ^{36}\text{Ar}$	$^{84}\text{Ar} : ^{36}\text{Ar}$
Космос	$n \cdot 10^{-4}$ (<i>A</i>)	1 : 1 : 1 (<i>E</i>)	< 295,6 (<i>Ж</i>)	0,18 — 1,59
Атмосфера	$1,4 \cdot 10^{-6}$ (<i>B</i>)	1000 : 3 : 100	≈ 295,6 (<i>З</i>)	(<i>Ж</i>)
Гидросфера	$n \cdot 10^{-6}$ (<i>B</i>)		295,6 (<i>З</i>)	0,1869 (<i>И</i>)
Литосфера	$10^{-6} - 10^{-10}$ (<i>Г</i>)		> 295,6 (<i>З</i>)	
Верхняя мантия	$10^{-5} - 10^{-4}$ (<i>Д</i>)		> 295,6 (<i>К</i>)	

2. Применение изотопов редких газов в гидрогеологии

2.1. Радиоактивные изотопы в гидрогеологии. Для гидролого-гидрогеологического датирования до сих пор применялись прежде всего радиоактивные изотопы T , ^{14}C , ^{32}Si . В рамках предлагаемой работы принцип определения возраста будет рассмотрен лишь кратко. Названные изотопы образуются при ядерных реакциях в атмосфере и космосе и распространяются посредством метеорологических процессов в верхних оболочках Земли. Между вновь образующимися и распадающимися радиоактивными элементами устанавливается равновесие. Разумеется, испытания атомных бомб в атмосфере существенно нарушает это равновесие. С атмосферными осадками изотопы попадают в воды. В подземных водах содержание трития с периодом полураспада $\tau_{1/2} = 12,3$ года, ^{14}C с $\tau_{1/2} = 5730$ лет и ^{32}Si с $\tau_{1/2} = 350$ лет постоянно уменьшается. Это дает возможность определить возраст относительно молодых вод [25]. Опыты датирования по радиоактивному ^{39}Ag кратко рассмотрены в разд. 2.2.3.

5351
Посредством стабильных изотопов, которые находят применение в гидрогеологии (например, дейтерий, ^{18}O), могут исследоваться генетические проблемы и вопросы происхождения и миграции вод. Рассмотрим подробнее возможности применения изотопов редких газов.

2.2. Применение изотопов редких газов в гидрогеологии. В настоящее время исследования изотопов газов нулевой группы в основном находят применение в решении трех видов гидрологических и гидрогеологических задач:

- 1) поиск месторождений при помощи гелия;
- 2) палеогидрогеологические и генетические исследования;
- 3) определение возраста вод.

Кроме того, редкие газы могут представить информацию о различных процессах в океанических областях. По распределению газов была сделана попытка исследовать сложные условия циркуляции вод в Мировом океане. Исследования показали [19], что в водах Тихого океана наблюдается зональность, выраженная в пересыщении гелием приповерхностных (от 0 до 200 м) и глубоководных слоев (от 300 до 3850 м). Исследования [26] указывают на существование радиогенного аргона и гелия в придонных зонах области Восточно-Тихоокеанского поднятия. Причиной этого явления авторы считают радиоактивный распад элементов молодых субмаринных ба-

зальтов. Следует указать еще на исследования распределения короткоживущего изотопа ^{222}Rn [21] в придонных морских водах. Поскольку этот изотоп диффундирует из поровых, вод глубоководных осадков, то его распределение над морским дном находится в прямой зависимости от величины вихревой диффузии.

В последнее время редкие газы используются также для прогноза землетрясений.

2.2.1. Гидрогеологические поиски месторождений при помощи гелия. Гидрогеологические поиски месторождений посредством гелия производились уже многими авторами [24, 44]. Поиски основаны на том, что в приповерхностных отложениях над месторождениями урана, тория и нефти и газа наблюдаются аномально повышенные содержания гелия. В задачи гелиевой съемки входит определение концентраций гелия в верхних слоях горных пород или грунтов и выделение аномалий, которые могут соответствовать месторождениям. Для этого может быть опробован и исследован почвенный воздух. Более благоприятным является исследование содержания гелия в приповерхностных почвенных и грунтовых водах, так как аномалии гелия в них отражаются более контрастно [44]. Применение метода дает положительные результаты.

2.2.2. Применение редких газов для палеогидрогеологических исследований. С помощью редких газов в 1972 г. были определены [41, 42] палеотемпературы и другие параметры подземных вод. Под палеотемпературой здесь подразумевается температура горных пород и окружающего пространства во время инфильтрации воды. Зависимость растворимости редких газов в водах от температуры позволяет делать соответствующие выводы о климате в эпоху образования подземных вод. Как показано на рис. 3, гелий и неон не пригодны для определения палеотемператур, так как растворимость этих газов мало зависит от температуры. Поэтому Мазор использовал для исследований аргон, криптон и ксенон. Основным условием применимости метода является закрытость системы, когда благородные газы не выносятся из воды и не привносятся. Показателем закрытости системы или подсистемы служит перенасыщение подземных вод редкими газами [41].

2.2.3. Возможности применения редких газов для определения возраста вод. Рассмотрим подробно специальные вопросы определения возраста с помощью стабильных изотопов редких газов. В опубликованной литературе описываются в основном два метода определения возраста:

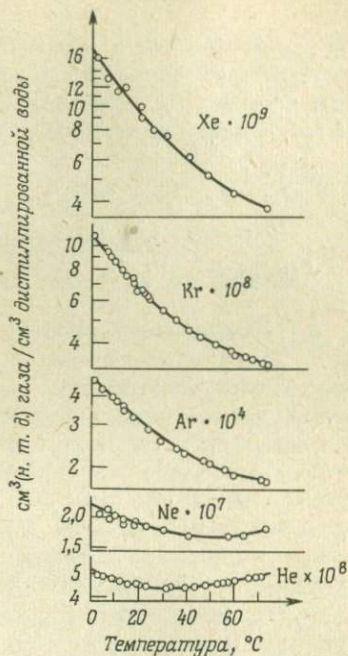


Рис. 3. Зависимость растворимости редких газов в дистиллированной воде от температуры (при нормальном давлении) [41].

1) He-Ag-метод, основанный на накоплении со временем радиогенного гелия, и

2) Ag-Ar-метод, основанный на накоплении со временем радиогенного аргона.

Был разработан также метод, использующий явление распада радиоактивного изотопа ^{39}Ag [45]. Поскольку время полураспада ^{39}Ag составляет 269 лет, этот метод может заполнить временной пробел между «классическими» определениями возраста с помощью T ($\tau_{1/2} = 12,3$ года) и ^{14}C ($\tau_{1/2} = 5730$ лет).

Помимо того [45], существует возможность определения возраста молодых вод при помощи короткоживущего изотопа ^{85}Kr , время полураспада которого составляет 10,3 года [28].

При определенных условиях возраст воды можно определять по отношению $^3\text{He}/^4\text{He}$, которое снижается с увеличением возраста. По Мамырину и др. (см. [6]), отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ в атмосфере составляет $1,4 \cdot 10^{-6}$; в глубоких подземных водах, по данным Каменского, оно значительно снижается, до 10^{-8}

[6], а мезозойские пластовые воды имеют в зависимости от возраста изотопные отношения от $7 \cdot 10^{-8}$ до $150 \cdot 10^{-8}$. Однако определение ^3He с помощью обычных масс-спектрометров очень сложно или вообще невозможно.

3. Новые результаты определения возраста вод по изотопам редких газов

3.1. Основы определения возраста по изотопам редких газов.

3.1.1. *Понятие о возрасте воды.* Упомянутые выше методы определения возраста при помощи относительно короткоживущих радиоактивных изотопов пригодны для датирования «молодых вод». При исследованиях глубоких и глубинных вод эти методы чаще всего неприемлемы, так как возраст вод, превышающий 50 тыс. лет (предел датирования по ^{14}C), не может быть определен. Для определения «большого» физического возраста подземных вод предполагаются методы, основанные на использовании редких газов.

Исследуемые воды представляют собой, как правило, смеси древних глубинных и молодых инфильтрационных вод, в связи с чем здесь целесообразно пользоваться понятием «физический возраст воды» [56], «отвечающим методическим возможностям модельных представлений о продолжительности пребывания исследуемой воды в горной породе». Определенные с помощью редких газов значения возраста могут сильно отличаться от «абсолютного» возраста исследуемой воды (т. е. абсолютного возраста древней воды и абсолютного возраста молодой воды). Единый генезис вод (проблематика смешения вод при этом не рассматривается) имеет место лишь в том случае, когда глубокие или глубинные воды находятся в гидродинамически и гидрохимически замкнутой системе. В некоторой степени примером могут служить «застойные» воды, известные в районах разработок калийных солей и медистых сланцев.

Влияние инфильтрации глубинных вод может быть оценено при помощи расшифровки геологической ситуации и рассчитано по методике определения возраста молодых вод (разд. 3.2.4).

3.1.2. *Баланс редких газов в водах и его влияние на определение возраста.* В основе определения возраста лежит изучение редких газов, которые растворены в воде или находятся в свободной фазе вследствие повышенного поступления, когда уже не могут больше растворяться.

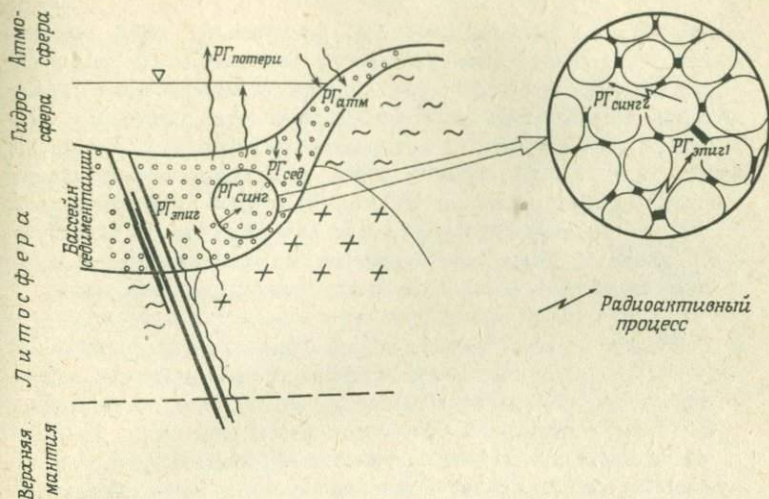


Рис. 4. Баланс редких газов в водах седиментационного бассейна.

Сперва остановимся детальнее на балансе редких газов, что необходимо для понимания дальнейшего изложения. Представление о балансе гелия и аргона, данное в работе Зайферта [54], можно расширить и изложить в общей форме (рис. 4).

$$RГ_{\text{общ}} = RГ_{\text{сед}} + RГ_{\text{синг}} + RГ_{\text{эпиг}} + RГ_{\text{атм}} - RГ_{\text{потери}} \quad (3)$$

где: $RГ_{\text{общ}}$ — суммарное содержание редких газов в воде (растворенных и в свободной фазе) во время отбора пробы;

$RГ_{\text{сед}}$ — седиментационная составляющая: редкие газы, попавшие в воду во время седиментационного процесса (главным образом атмосферного происхождения);

$RГ_{\text{синг}}$ — сингенетическая составляющая: редкие газы, образовавшиеся радиогенным путем в бассейне седиментации; эту составляющую можно далее подразделить на две группы:

$$RГ_{\text{синг}} = RГ_{\text{синг1}} + RГ_{\text{синг2}}$$

т. е. $RГ_{\text{синг1}}$ — газы, появившиеся в самой воде вследствие присутствия радиоактивных элементов (например, ^3He при распаде трития), и

$RГ_{\text{синг2}}$ — газы, которые мигрировали из окружающих горных пород (например, ^4He и ^{40}Ar);

$RГ_{\text{эпиг}}$ — эпигенетическая составляющая: редкие газы, поступающие в осадки и содержащиеся в них воды с глубины

(например, из кристаллического фундамента либо верхней мантии) по нарушениям или непосредственно из фундамента; по представлениям некоторых авторов эпигенетическая составляющая редких газов играет большую роль, так как содержание газообразующих элементов в фундаменте значительно выше, чем в перекрывающих породах; эта составляющая должна быть четко выражена в районах глубинных разломов;

$PG_{\text{атм}}$ — атмосферная составляющая; редкие газы атмосферного происхождения, растворяемые поверхностными водами и поступающие с ними в глубокие зоны (например, неон);

$PG_{\text{потери}}$ — диффузионные потери редких газов из воды в атмосферу или в окружающие породы, если существуют соответствующие градиенты концентраций; особенно велики потери гелия, так как древние воды, как правило, пересыщены этим газом, который больше остальных подвержен диффузии.

Седиментационная, сингенетическая, эпигенетическая и атмосферная составляющие редких газов могут быть определены совместно при помощи прямых измерений на масс-спектрометре. Потери редких газов также могут быть оценены (гл. 4). Результат определения возраста особенно искажается содержанием эпигенетических газов. Для уменьшения ошибки определения* необходимо более четкое представление о геологоструктурных условиях изучаемого района. Это можно пояснить на следующем примере. При определении He-Ar-методом возраста глубинных вод, залегающих вблизи тектонического нарушения или поднятия богатых ураном гранитов фундамента, можно ожидать завышения значений возраста, так как области нарушений и урановые провинции обогащены гелием.

3.2. Методы определения возраста по изотопам редких газов.

Исходя из баланса редких газов, будем рассматривать в дальнейшем лишь их сингенетическую и атмосферную составляющие в исследуемых водах. Радиогенные (сингенетические) изотопы накапливаются с течением времени вследствие радиоактивного распада материнских элементов. Пренебрегая пока различным распределением в земной коре (локальными кларками) элементов, образующих редкие газы, и другими мешающими факторами, можно получить в соответствии с формулами (1а) и (1б) следующее основное уравнение:

$$t = PG_{\text{синг}} \cdot K. \quad (4)$$

Согласно этому уравнению, возраст воды t равен произведению содержащегося в ней радиогенного редкого газа на

коэффициент пропорциональности. Это наиболее общее уравнение можно применять для всех редких газов радиогенной природы. Разумеется, в настоящее время многие процессы образования радиогенных газов еще не ясны, кроме того, в процессе радиоактивного распада возникают такие незначительные их количества, которые трудно определимы. До сих пор для гидрогеологического определения возраста успешно применяются только ${}^4\text{He}$ и ${}^{40}\text{Ar}$.

Из литературы известны два основных метода расчета: 1) использование для расчета одного редкого (радиогенного) газа; 2) использование отношения радиогенного редкого газа к редкому газу атмосферы. Последний метод считается авторами настоящей работы наиболее приемлемым. При этом количество газа (${}^4\text{He}$, ${}^{40}\text{Ar}$), возникшего радиогенным путем, относится всегда к постоянному (при одинаковых давлений, температуре и солености) количеству воздушного аргона или, например, неона. Если первый метод требует для расчета твердо установленной размерности количества газа ($\text{см}^3/\text{см}^3$ воды), то для второго метода она может быть выбрана произвольно — достаточно аналитических данных в объемных процентах.

Кроме того, существенное преимущество второго метода состоит в том, что благодаря сравнению двух редких газов влияние физико-химических свойств соответствующей воды на определение возраста не является столь решающим. В воде содержатся, как известно, в соответствии с давлением, температурой и минерализацией различные благородные газы, растворенные или находящиеся в свободной фазе, и все они проявляют одинаковые тенденции, например, в отношении зависимости растворимости от давления, температуры и минерализации.

При определении возраста только по одному газу получаемое значение сильно зависит от давления, температуры и солености воды. Так, например, в замкнутой системе, которая находится под высоким давлением (глубинные воды), гелия содержится больше, чем в системе с более низким давлением. Такую же тенденцию проявляет и аргон. Если же использовать отношение гелия к аргону, то зависимость по крайней мере частично компенсируется. С этой точки зрения наиболее предпочтительно применять отношение радиогенного изотопа ${}^{40}\text{Ar}$ к воздушному аргону, потому что изотопы аргона по физико-химическим свойствам более сходны, чем легкий гелий и аргон.

3.2.1. Описание методов определения возраста. 3.2.1.1. Опыт определения возраста с применением одного редкого газа. Козлов [7] и Савченко [12] нашли зависимость содержания гелия в воде от факторов, которые определяют первичные и вторичные процессы его образования, и получили уравнение

$$t = \frac{\text{He}}{(11 \cdot 10^{-8}U + 2,4 \cdot 10^{-8}\text{Th}) J(1 - E) \frac{d}{m}}, \quad (5)$$

где He — концентрация He, см³/см³ воды; U, Th — содержание урана и тория, г/г породы; J — коэффициент выхода гелия (доля, которая поступает из породы в воду); E — диффузионные потери He (доля, которая отдается водой); d — плотность породы, г/см³; m — пористость породы ($V_{\text{воды}}/V_{\text{породы}}$).

Применение формулы (5) только тогда обещает успех, когда проведены всеобъемлющие исследования вод и вмещающих пород.

Столь же сложным является применение формулы (6), предложенной Митиным (1956) (см. [56]). Эта формула действительна для возраста более $100 \cdot 10^6$ лет; поэтому формулу (5) можно считать частным случаем формулы (6), причем величины m и E определяются в них различно:

$$t = 1515 \cdot 10^{10} \lg \left[1 + \frac{1,3288 \cdot 10^{-3} (\text{He})}{\frac{1-m}{m} d J E (U + 0,27\text{Th})} \right], \quad (6)$$

где He, U, Th — содержания этих элементов (5); m — пористость породы ($V_{\text{воды}}/V_{\text{общ}}$); d — плотность породы, г/см³; J — коэффициент выхода He; E — диффузионные потери He (доля, которая остается в воде).

3.2.1.2. Метод определения возраста по соотношению редких газов. Для определения возраста подземной воды в 1936 г. Савченко [12] впервые предложил использовать отношение He/Ar в форме следующего уравнения:

$$t = \frac{\text{He}}{\text{Ar}} \cdot K, \quad (7)$$

где He — количество He в пробе воды, Ar — количество воздушного аргона в пробе воды (размерности могут быть выбраны произвольно), K — коэффициент, равный $77,1 \cdot 10^6$ лет.

Применение этого уравнения вызывает ряд затруднений. Во-первых, радиогенный аргон, как и гелий, образуется путем радиоактивного распада и накапливается в воде, в связи с чем при использовании валового содержания аргона ($Ar_{\text{общ}} = Ar_{\text{рад}} + Ar_{\text{взд}}$) истинный возраст воды искажается; вода в образце кажется слишком молодой. На разделении радиогенного и воздушного аргона мы остановимся подробнее в разд. 3.2.3. С другой стороны, не обязательно весь гелий, определенный в пробе воды, образуется радиогенным путем (может присутствовать седиментационный гелий). Так как растворимость гелия значительно ниже, чем растворимость аргона, и гелий весьма летуч, общее содержание гелия будет скорее меньше того, которое должно соответствовать количеству радиогенного гелия.

Во-вторых, остается проблематичным правильный выбор коэффициента K . У различных авторов существуют значительные расхождения в определении понятия и величины коэффициента и вместе с ним возраста воды. В работе [7] для получения коэффициента K количество аргона, растворимое в 1 см^3 глубинной воды ($3,9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$), отнесено к средней скорости накопления гелия ($3,4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ He/см}^3 \text{ воды}$ в год).

$$K = \frac{3,9 \cdot 10^{-4}}{3,4 \cdot 10^{-12}} = 115 \cdot 10^6 \text{ лет.} \quad (8)$$

Значение $K = 115 \cdot 10^6$ лет действительно для растворенных газов, тогда как для свободных газов K равен $85 \cdot 10^6$ лет [7].

По данным Вейсса (см. [55]), количество растворимого в 1 см^3 воды аргона $3,9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ соответствует температуре около 0°C , давлению 1 атм и минерализации 30 г/л. Даже приняв во внимание повышение растворимости аргона с увеличением давления, можно обнаружить, что для высокоминерализованных вод эти значения растворимости аргона не пригодны. Средняя скорость накопления гелия в воде была определена путем подстановки в формулу (5) усредненных параметров выделения его из горных пород. Фактически же накопление гелия различно для каждой геологической системы.

Пиннекер [10], используя данные Тецлаффа [56] и считая, что коэффициент K должен зависеть в первую очередь от пористости и плотности горных пород и в меньшей степени от их радиоактивности и гелиоотдачи, предложил следующие

его значения:

$$K = 115 \cdot 10^6 \text{ лет при пористости } 12\%$$

$$K = 210 \cdot 10^6 \text{ лет при пористости } 20\%$$

$$K = 310 \cdot 10^6 \text{ лет при пористости } 26\%$$

$$K = 425 \cdot 10^6 \text{ лет при пористости } 32\%$$

Ошибки при оценке возраста по этой методике возникают вследствие использования неправильных значений пористости, например усредненных единичных значений для исследуемой области. По этой же причине оказались безуспешными и другие исследования Тецлаффа [56], так как на основе неправильных определений пористости возраст воды получился больше возраста водовмещающих пород.

Относительно хорошее соответствие геологическим условиям дает метод, предложенный Павловым [9], к тому же он прост в практическом применении. На основе статистической оценки содержания радиоактивных элементов Павлов рассчитал коэффициенты K для разных типов водовмещающих пород в зависимости от их возраста:

$$K = (2 \cdot 10^{10} \text{He} + 55 \cdot 10^6) \text{ лет для глинистых пород Kz,}$$

$$K = (1,4 \cdot 10^{10} \text{He} + 38 \cdot 10^6) \text{ лет для глинистых пород Mz,}$$

$$K = (1,1 \cdot 10^{10} \text{He} + 31 \cdot 10^6) \text{ лет для глинистых пород Pz,}$$

$$K = (7,2 \cdot 10^9 \text{He} + 20 \cdot 10^6) \text{ лет для алевролитов Kz,}$$

$$K = (4,8 \cdot 10^9 \text{He} + 13 \cdot 10^6) \text{ лет для алевролитов Mz,}$$

$$K = (4,0 \cdot 10^9 \text{He} + 11 \cdot 10^6) \text{ лет для алевролитов Pz,}$$

$$K = (2,0 \cdot 10^2 \text{He} + 55 \cdot 10^6) \text{ лет для песчаников Kz,}$$

$$K = (1,4 \cdot 10^{10} \text{He} + 38 \cdot 10^6) \text{ лет для песчаников Mz,}$$

$$K = (1,1 \cdot 10^{10} \text{He} + 31 \cdot 10^6) \text{ лет для песчаников Pz,}$$

$$K = (2,4 \cdot 10^{10} \text{He} + 68 \cdot 10^6) \text{ лет для карбонатных пород Kz,}$$

$$K = (1,7 \cdot 10^{10} \text{He} + 47 \cdot 10^6) \text{ лет для карбонатных пород Mz,}$$

$$K = (1,4 \cdot 10^{10} \text{He} + 39 \cdot 10^6) \text{ лет для карбонатных пород Pz,}$$

где He — содержание гелия в пробе воды; Pz — палеозой, Mz — мезозой, Kz — кайнозой.

Сравнение значений возраста, рассчитанных по работам [7] и [9] в водных пробах, которые исследовались в рамках специальных работ во Фрейбергской горной академии, показано большое расхождение между обоими результатами. Возраст, полученный по методу Козлова, оказался в среднем в 20 раз больше.

Горбушина и др. [5] рассчитали коэффициент K по формулам, содержащим весьма специфические параметры, поэтому эти формулы трудно применимы. Тем не менее действует соотношение

$$K = \frac{3,9 \cdot 10^{-4}}{N} \text{ лет}, \quad (9a)$$

в котором

$$N = \sum_1^b (12 \cdot 10^{-8} U k_p + 3,13 \cdot 10^{-8} \text{Th}) K \frac{\rho}{p}, \quad (9b)$$

где U , Th — концентрации урана и тория в горных породах, г/г породы; k_p — коэффициент радиоактивного равновесия между Ra и Th в породах; ρ — плотность породы, г/см³; p — пористость; K — содержание калия; $3,9 \cdot 10^{-4}$ — содержание атмосферного аргона, см³/1 см³ воды; $12 \cdot 10^{-8}$, $3,13 \cdot 10^{-8}$ — количества гелия, которые образуются в течение года соответственно из 1 г урана или 1 г тория.

Применение гелия и неона для определения возраста предложено в работе [52]. Вместо воздушного аргона используется общее содержание неона, который вследствие первичного характера образования ²⁰Ne и незначительной доли образования изотопов ²¹Ne и ²²Ne должен иметь полностью атмосферный генезис. Для получения величины K подставляют значения растворимости и накапливающегося за год гелия (аналогично Козлову, см. также Вейсс, 1974) и в соответствии с формулой (8) выводят уравнение

$$K = K_{(8)} \frac{2,0 \cdot 10^{-7}}{3,9 \cdot 10^{-4}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-7}}{3,4 \cdot 10^{-12}},$$

$$t = 5,9 \cdot 10^4 \frac{\text{He}}{\text{Ne}} \text{ лет}. \quad (10)$$

Метод имеет то преимущество, что гелий и неон физико-химически более сходны, чем гелий и аргон.

Иной способ датирования предложен в работе Герлинга и др. [2]. Авторы соотнесли постоянно образующийся радиогенный аргон с воздушным аргоном и получили уравнение

$$t = M_A \frac{A\Gamma_{\text{рад}}}{A\Gamma_{\text{возд}}}, \quad (11a)$$

в котором

$$M_A = \frac{0,23 \cdot 10^{10} p C_A}{(100 - p) d K m_A}, \quad (116)$$

где p — пористость, %; d — плотность породы, г/см³; C_A — растворимость аргона; m_A — доля радиогенного аргона, который покидает минерал и мигрирует в поровое пространство; K — содержание калия в единицах массы.

Большое преимущество этого метода заключается в том, что, как уже было сказано, изотопы аргона при миграции ведут себя физико-химически сходно. Аргон тяжелее гелия и поэтому не столь летуч; его диффузионные потери меньше, чем у гелия.

Так как коэффициент M_A представлен в виде довольно сложной формулы, Шёпе [50] рассчитала упрощенный коэффициент по Козлову [7]:

$$M_{A \text{ упрощ}} = \frac{\text{растворимое количество аргона, см}^3/\text{см}^3 \text{ H}_2\text{O}}{\text{средняя скорость накопления Ar}_{\text{рад}}/\text{год}}$$

Степень продуктивности аргона зависит от содержания калия во вмещающей породе в граммах [ΔK в формуле (16)] и составляет

$$N_{\text{Ar}_{\text{рад}}} = (3,99K) \tau \cdot 10^{-12} \text{ см}^3.$$

Соответственно годовая продуктивность аргона равна

$$N'_{\text{Ar}_{\text{рад}}} = (3,99K) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3. \quad (16')$$

Расчет приведен к 1 см³ H₂O, как и растворимость аргона (3,9 · 10⁻⁴ см³ Ar/см³ H₂O). При средней эффективной пористости 5% в 20 см³ породы, которые при плотности 2,8 г/см³ имеют массу 56 г, содержится 1 см³ H₂O.

Кларковое значение калия в литосфере составляет 0,025 г К на каждый грамм породы; 56 г породы содержат 1,4 г калия. Подставляя значение содержания калия в формулу (16'), получим

$$N'_{\text{Ar}_{\text{рад}}} = 5,6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ Ar}/\text{см}^3 \text{ H}_2\text{O} \text{ в год.}$$

Следовательно, величина M_A составит

$$M_A = \frac{3,9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ Ar}/\text{см}^3 \text{ H}_2\text{O}}{5,6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ Ar}/\text{см}^3 \text{ H}_2\text{O}} \text{ лет,}$$

а уравнение возраста будет иметь следующий вид:

$$t = 70 \cdot 10^6 \frac{\text{Ar}_{\text{рад}}}{\text{Ar}_{\text{возд}}} \text{ лет.} \quad (12)$$

В 1976 г. во Фрейбергской горной академии среди прочих были исследованы на содержание благородных газов восемь проб воды из калийных месторождений ГДР. Ниже в таблице представлены средние значения возраста, полученные тремя вышеназванными методами. Результат показывает, что все они являются практически применимыми.

Методы расчета	He/Ar [7]	He/Ne [52]	Ar/Ar [50]
Средний возраст воды по восьми пробам, млн. лет	22,2	13,4	15,6

Следует упомянуть еще один метод, предложенный Султанходжаевым [5]. Этот метод позволяет получить приблизительный возраст по следующему уравнению:

$$t = 1,4 \frac{\text{He}}{\text{Rn}} \cdot 10^{10} \text{ лет}, \quad (13)$$

где He — концентрация гелия в см³/л воды; Rn — концентрация радона в эманах.

4. Методы отбора проб и измерений

4.1. Подготовка и техника отбора проб. Для отбора проб необходимо следующее оборудование:

а) стеклянные бутылки для отбора проб газа емкостью 25–30 мл с притертыми кранами («газовая мышь»), предварительно вакуумированные;

б) прозрачный полихлорвиниловый шланг с воронкой и притертой муфтой для присоединения пробоотборной бутылки;

в) полулитровые бутылки для отбора проб воды на возможный анализ трития и небольшие, вместимостью около 50 мл, стеклянные сосуды для возможного определения соотношения изотопов D и ¹⁸O;

г) ведро для отбора воды.

С помощью форвакуумного насоса в газоотборных бутылках («газовая мышь») за сутки до отбора проб создается необходимое разрежение. Поскольку для расчета содержания редких газов необходимо знать объем сосуда, определяют его массу до и после отбора пробы. Зная плотность воды, можно определить объем.

Техника отбора проб определяется различным характером водопроявлений, поэтому она различна для каждого водопункта. Тем не менее, чтобы обеспечить хороший отбор проб, который представляет основу для получения реальных значений, нужно соблюдать следующие правила:

1) Избегать попадания воздуха в пробоотборную бутылку, не допускать наличия в бутылке остаточных пузырьков.

2) Если при отборе пробы в бутылку втягивается меньше воды, чем это предусмотрено, разрежение следует считать недостаточным; следствием этого будет искажение результатов за счет оставшегося воздуха (например, завышение значения неона). Однако всегда имеющийся незначительный газовый ореол вследствие дегазации в вакууме ни в коем случае не должен удаляться, так как это влечет потерю редких газов.

3) Рекомендуется закреплять кран маленькой резинкой во избежание образования свилей и попадания воздуха.

4) Если вода поступает под высоким давлением, рекомендуется собрать ее в ведро и немедленно отобрать пробу.

5) Результаты анализов вод, имевших перед отбором проб хотя бы кратковременный контакт с воздухом, должны рассматриваться с осторожностью.

6) Рекомендуется отбирать в каждой точке наблюдения по три пробы для исключения случайных результатов и получения средних значений.

7) Опробование одного и того же водопункта в течение длительного времени необходимо выполнять одному лицу и по единой методике, так как при этом отбор проб сопровождается одинаковыми ошибками и изменения результатов могут быть истолкованы однозначно.

Особенно важным моментом при отборе проб является контакт воды с воздухом. Чтобы установить влияние воздушного контакта при отборе проб, был поставлен следующий опыт. Сначала проба была отобрана непосредственно из водотока, затем было наполнено ведро, из которого пробоотборные бутылки заполнялись через 4, 8 и 12 мин. При этом бутылки опускались в воду медленно, чтобы уменьшить дегазацию, и открывались на одной и той же глубине.

Потери оказались значительными (табл. 4, рис. 5) и наиболее ощутимыми после первых 4 мин. Еще через 4 мин в растворе было обнаружено только 17,9% He и 27,3% Ar, а через 12 мин выделилось еще 14,4% He и 9,4% Ar. Отсюда видно, что Ar покидает раствор медленнее, чем He. Дегазация в период от 4 до 12 мин для Ar составила 17,9%, в то время

Опыт изучения диффузионных потерь редких газов в открытом сосуде
(содержание газов в $n \cdot 10^{-8}$ см³ H₂O)

	Сразу же после опробования, среднее из двух замеров	Единичный замер через 4 мин	Единичный замер через 8 мин	Единичный замер через 12 мин
⁴ He	463,47	83,30	96,34	66,56
²⁰ Ne	1,58	1,23	1,37	1,34
²¹ Ne	—	—	—	—
²² Ne	0,10	0,11	0,13	0,12
³⁶ Ar	16,05	6,23	2,37	2,48
³⁸ Ar	2,98	0,13	—	—
⁴⁰ Ar	7017,50	1 919,86	557,07	660,22
Ar _{общ}	7036,53	1 926,22	559,44	662,70
Ar _{рад}	2286,62	77,04	—	—
Ar _{возд}	4749,90	1 849,18	559,44	662,70
²⁰ Ne/ ²² Ne	15,80	11,18	10,53	11,17
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	433,95	308,15	235,05	266,21
³⁶ Ar/ ³⁸ Ar	5,64	47,92	—	—
⁴⁰ Ar/ ³⁸ Ar	2445,35	14 768,15	—	—
⁴ He/ ²⁰ Ne	293,33	67,72	70,32	49,67
⁴ He/Ne _{общ}	275,89	62,16	64,23	45,58
⁴ He/Ar _{возд}	0,12	0,04	0,17	0,10
⁴ He/Ar _{рад}	0,25	1,08	—	—
⁴⁰ Ar _{рад} /Ar _{возд}	0,47	0,04	—	—

как для He — только 3,5%, что можно было ожидать, учитывая различную скорость диффузии. Сильное падение содержания He в первые 4 мин можно, безусловно, объяснить предельным насыщением; вначале проба была пересыщена He на 11048% и насыщена Ar только на 22,7%. Через 12 мин насыщенность He упала до 133%, а Ar — до 2,1%. Для He через 12 мин следовало бы ожидать дальнейшего уменьшения. В качестве нормальных приняты приведенные Вейссом (1970, 1971) содержания He и Ar для температур от 10 до 20 °C и минерализации от 10 до 20 г/л ($4,2 \cdot 10^{-8}$ см³ He/см³ H₂O и $31\,000 \cdot 10^{-8}$ см³ Ar/см³ H₂O).

Содержания Ne практически не изменялись. Через 12 мин в растворе находилось еще 84,7% первоначального количества Ne. Насыщенность раствора Ne составляла вначале 105% и через 12 мин 89% (нормальное значение по Вейссу $1,5 \cdot 10^{-8}$ см³

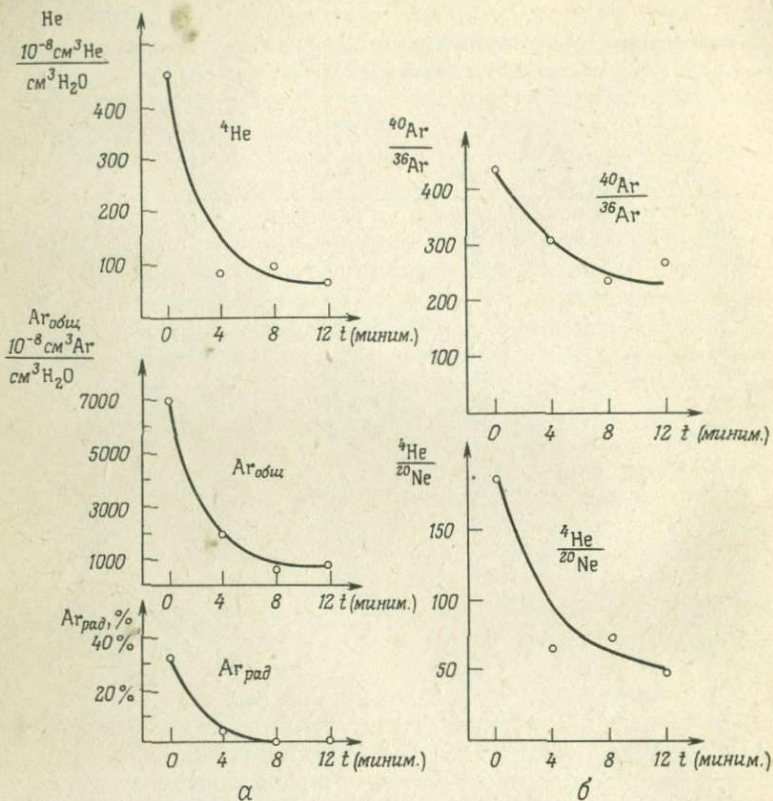


Рис. 5. Диффузионные потери редких газов из воды в открытом сосуде.

$\text{Ne}/\text{см}^3\text{ H}_2\text{O}$). Отношение ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ показывает отчетливую тенденцию к снижению (рис. 5, б) и приближается к воздушному. Это следует объяснить быстрым улетучиванием избыточного радиогенного Ar. Вначале содержалось 32% радиогенного Ar, через 4 мин только 4% и уже через 8 мин радиогенного Ar больше не было (рис. 5, а).

Равным образом уменьшается отношение ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$, являющееся показателем соприкосновения с воздухом (рис. 5, б). Это отношение составляло вначале 187, через 12 мин лишь 49 и далее должно было снижаться еще больше. Для термальных вод оно составляет более 100, а для вод, находящихся в равновесии с воздухом, около 0,2 [41].

4.2. Методика измерений. 4.2.1. *Аппаратура.* Для определения редких газов используются газохроматографические и масс-спектрометрические методы анализов. По причине неточности и ограниченного применения газовой хроматографии предпочтение отдается масс-спектрометрии. Изотопные анализы с хорошей точностью и достоверностью для количества газа до 10^{-11} см³ при минимальном парциальном давлении 10^{-11} мм рт.ст. могут быть проведены с помощью применявшегося при данных исследованиях масс-спектрометра типа Varian MAT GD 150 (рис. 6).

Установка состоит из аппаратуры для очистки газа и масс-спектрометра Varian MAT GD 150. К очистной аппаратуре относятся входная, насосная, дегазационная (для проб воды) и фильтровая части (рис. 7). Масс-спектрометр состоит из анализатора и силовой установки. К анализатору относятся аналитическая камера, источник ионов, отклоняющий магнит и приемник ионов (рис. 8). Газы в вакууме (10^{-4} мм рт.ст.) бомбардируются электронами, в результате чего образуются положительно заряженные ионы, которые направляются электрической системой фокусировки на входную щель и попадают в поле отклоняющего магнита. Ионы описывают в этом поле траектории, радиусы которых зависят от массы ионов; таким образом происходит разделение ионов по массе. По изменению ионного ускоряющего потенциала снимаются масс-спектры, которые записываются после предварительного усиления ионного тока. Отмечаемые самописцем пики пропорциональны парциальному давлению компонентов и соответственно их массовым числам. На масс-спектрометре измерялись изотопы благородных газов ⁴Ne, ²⁰Ne, ²¹Ne, ²²Ne, ³⁶Ar, ³⁸Ar, ⁴⁰Ar, а также для контроля ²⁸N₂.

4.2.2. *Измерение фоновых значений.* В каждый день исследования заново определялся фон, т.е. измерялось содержание газов, которые находились в масс-спектрометре еще от предыдущих измерений. Разгерметизация прибора приводила, например, к тому, что в связи с притоком воздуха для газов с массовыми числами 28 (N) и 40 (смесь газов) отмечались пики повышенных содержаний.

Измерения концентраций редких газов в воздухе. Измерения концентраций редких газов в воздухе также проводились ежедневно. Пробы воды могут измеряться только тогда, когда содержания редких газов в воздухе показывают нормальный состав. Кроме того, для оценки данных

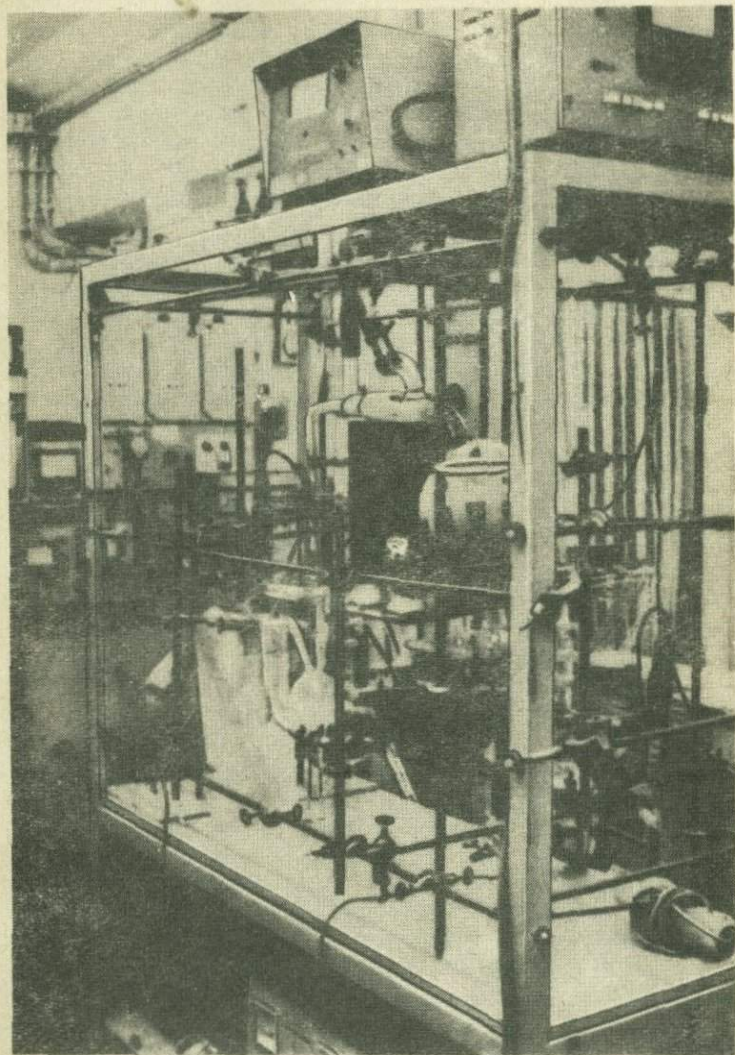
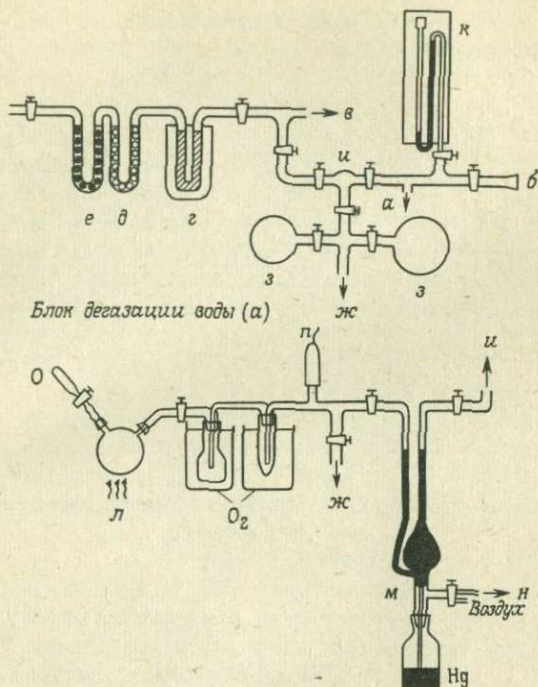


Рис. 6. Аппаратура для очистки газов и масс-спектрометр типа MAT GD 150 для анализа редких газов (Фрейбергская горная академия, секция наук о Земле).



Блок дегазации воды (а)

Рис. 7. Схема очистной части и блока дегазации воды. а — блок дегазации воды; б — впуск воздуха; в — ртутный диффузионный насос; г — титановая печь; д — молекулярный фильтр; е — активированный уголь; жс — форвакуумный насос; з — система колб для удаления Ag; и — пипетка; к — U-образный манометр; л — вентилятор; м — насос Гейслера — Теплера; н — насос; о — пробоотборная бутылка; п — манометр Пирани.

анализа необходимо знать содержания в воздухе отдельных редких газов.

Сначала система прибора откачивается ртутным диффузионным насосом до 10^{-6} мм рт. ст. До и после впуска воздуха по U-образному манометру считываются значения давления, и из разности получают давление газа в пробе. В очистно-напускную систему масс-спектрометра вводится количество газа только в объеме пипетки (около 15 см^3). Газ проходит последовательно через титановую печь, молекулярный фильтр и активированный уголь. При впуске газа температура в ти-

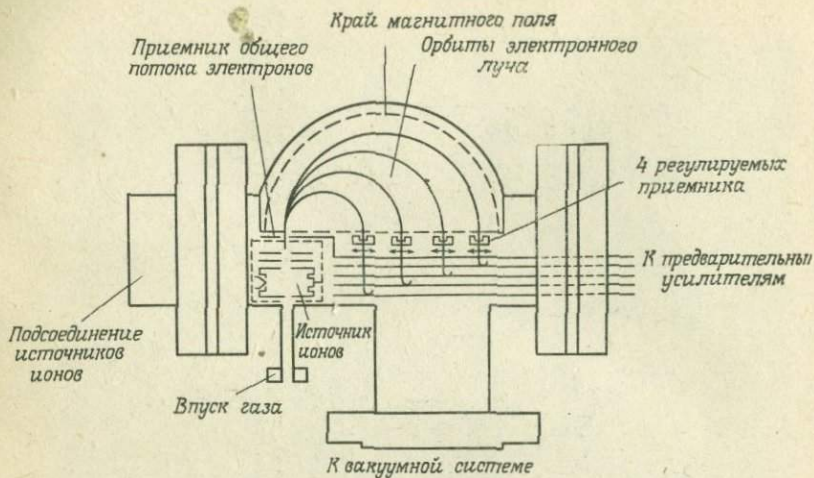


Рис. 8. Схема устройства и принцип действия масс-спектрометра типа MAT GD 150.

тановой печи поддерживается от 900 до 1000 °С. При охлаждении до 400° в титановой печи проявляется эффект геттерирования, т. е. титан в состоянии поглощать такие газы, как N_2 , O_2 , CO_2 и пары H_2O . Таким образом происходит очистка. Концентрация газов, и в первую очередь N_2 , снижается. После этого уже значительно очищенный газ попадает в молекулярные сита. Молекулярные сита адсорбируют вещества, которые в состоянии внедряться в пустоты первичной пористой структуры. Более сильная поглощающая способность адсорбента при пониженной температуре используется в случае с аргоном. Молекулярный фильтр охлаждается жидким азотом (-198 °С). При этой температуре Ag адсорбируется. Возможные остатки Ag адсорбируются аналогично охлажденным с помощью жидкого азота активированным углем. Достаточно очищенная таким образом смесь He и Ne поступает в масс-спектрометр и может быть измерена.

После измерения He и Ne из аппаратуры откачивается остаточный газ. Адсорбированный на молекулярном фильтре Ag освобождается с обоих адсорбентов посредством прогрева феном и переводится в систему колб. При этом содержание Ag снижается до такого количества, которое без дальнейшего притока газа может быть зарегистрировано на масс-спектрометре. Система колб снова отсоединяется, и оставшиеся в аппа-

ратуре газы (аргон и остаточный азот) еще раз очищаются в титановой печи. После этого может производиться измерение Ar на масс-спектрометре.

Измерение концентраций газов в пробах воды. Подлежащий исследованию газ находится вместе с водой в пробоотборной бутылке, вмещающей 25–30 мл. Газ переводится в дегазационную колбу (10^{-3} мм рт. ст.) и, переведенный в ней в свободное состояние посредством нагревания, пропускается через охлажденную жидким кислородом двухступенчатую ловушку, в которой водяной пар вымораживается. Насосом Гейслера – Теплера газ под давлением транспортируется в пипетку впускной части. Очистка и измерение осуществляются так же, как для воздуха.

4.2.3. Оценка анализов. Расчет содержаний редких газов. Самописцем масс-спектрометра при различной чувствительности (пределах измерения) отмечаются пики благородных газов, объемные содержания (V) которых пропорциональны парциальным давлениям. Замеряемые величины пиков относятся к пределу измерения $0,03V$.

Содержания редких газов рассчитываются по следующей формуле:

$$G = \frac{H_{\text{пробы}} \cdot G_{\text{станд}} \cdot V_{\text{пип}}}{H_{\text{возд}} \cdot V_{\text{пробы}}} \cdot 10^{-2}, \quad (14)$$

где G – содержание редкого газа в пробе, см^3 газа/ см^3 H_2O ; $G_{\text{станд}}$ – содержание редких газов атмосферы в об. % по Д'Ансу – Лаксу (1943); $V_{\text{пип}}$ – объем пипетки (около 15 см^3); $V_{\text{пробы}}$ – объем пробы в см^3 ; $H_{\text{пробы}}$ – высота пика определяемого редкого газа в пробе, отнесенная к $0,03V$; $H_{\text{возд}}$ – высота пика определяемого редкого газа в воздухе, отнесенная к $0,03V$ (определяется ежедневно).

Расчет значений возраста. Полученные в этой работе значения возраста были определены по следующим формулам:

$$t = \frac{{}^4\text{He}}{\text{Ar}_{\text{возд}}} \cdot 115 \cdot 10^6 \text{ лет [7];}$$

$$t = \frac{{}^4\text{He}}{\text{Ne}_{\text{общ}}} \cdot 5,9 \cdot 10^4 \text{ лет [52];}$$

$$t = \frac{{}^4\text{He}}{\text{Ar}_{\text{общ}}} \cdot K \text{ [9],}$$

Опытное определение диффузионных потерь He в различных
(содержание газов в

	1 день после отбора пробы	1 неделя	3 недели	5 недель
^4He	2479,40	2071,64	812,60	1137,10
^{20}Ne	6,75	5,67	4,10	3,44
^{21}Ne	0,02	—	—	—
^{22}Ne	0,50	0,60	0,39	0,32
^{36}Ar	35,30	—	89,10	21,90
^{38}Ar	6,60	—	17,90	4,15
^{40}Ar	10800,00	—	32536,00	6818,90
$\text{Ar}_{\text{общ}}$	10841,90	—	32643,00	6844,90
$\text{Ar}_{\text{рад}}$	363,60	—	6136,88	349,04
$\text{Ar}_{\text{возд}}$	10478,30	—	26506,12	6495,81
$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	14,21	9,45	10,51	10,75
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	305,90	—	365,16	311,36
$^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	5,34	—	4,98	5,28
$^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	1636,40	—	1817,60	1643,10
$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	367,35	365,40	198,20	330,50
$^4\text{He}/\text{Ne}_{\text{общ}}$	345,40	330,40	180,90	302,40
$^4\text{He}/\text{Ar}_{\text{возд}}$	0,23	—	0,03	0,17
$^4\text{He}/\text{Ar}_{\text{рад}}$	6,92	—	0,13	3,26
$^{40}\text{Ar}/\text{Ar}_{\text{возд}}$	0,035	—	0,231	0,054
$t = 5,9 \frac{\text{He} \cdot 10^4}{\text{Ne}_{\text{общ}}} \text{лет}$	$20,24 \cdot 10^6$	$19,49 \cdot 10^6$	$10,67 \cdot 10^6$	$17,84 \cdot 10^6$
$t = 115 \cdot 10^6 \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{возд}}} \text{лет}$	$27,63 \cdot 10^6$	—	$3,45 \cdot 10^6$	$19,55 \cdot 10^6$
$t = K \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{общ}}} \text{лет}$	$1,55 \cdot 10^6$	—	$0,193 \cdot 10^6$	$1,09 \cdot 10^6$

Таблица 5

проботборных бутылках
 $n \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{см}^3 \text{ H}_2\text{O}$

	6 недель	8 недель	9 недель	13 недель	15 недель	16 недель
	1229,17	906,23	922,90	814,00	706,90	873,60
	4,36	3,49	—	4,42	—	—
	—	—	—	—	—	—
	0,40	0,34	—	0,42	—	—
	58,71	18,90	—	30,50	—	—
	8,91	3,58	—	5,95	—	—
	5912,37	6054,00	—	10079,30	—	—
	5979,90	6076,48	—	10115,75	—	—
	—	449,70	—	1031,81	—	—
	5979,81	5626,80	—	9083,94	—	—
	10,90	10,26	—	10,52	—	—
	100,70	320,32	—	330,45	—	—
	6,59	5,27	—	5,12	—	—
	663,60	1691,06	—	1694,00	—	—
	281,90	259,70	—	184,20	—	—
	258,20	236,60	—	168,20	—	—
	0,21	0,16	—	0,09	—	—
	—	2,01	—	0,79	—	—
	—	0,080	—	0,110	—	—
	$15,23 \cdot 10^6$	$13,96 \cdot 10^6$	—	$9,92 \cdot 10^6$	—	—
	$24,15 \cdot 10^6$	$18,40 \cdot 10^6$	—	$10,20 \cdot 10^6$	—	—
	$1,35 \cdot 10^6$	$1,03 \cdot 10^6$	—	$0,57 \cdot 10^6$	—	—

величина коэффициента K применяется соответственно геологической ситуации (см. ниже, гл. 5):

для притоков рассолов (соляные породы, Pz) $K = 2,3 \times 10^9 \text{He} + 6,4 \cdot 10^6$ лет;

для вод медистых сланцев (песчаники и глины, Pz) $K = 1,4 \cdot 10^{10} \text{He} + 31 \cdot 10^6$ лет;

для минеральных вод курорта Бад-Брамбах (кислые породы, Pz) $K = 4,6 \cdot 10^8 \text{He} + 1,28 \cdot 10^6$ лет;

для минеральных вод курорта Бад-Зульца (песчаники, Mz) $K = 1,4 \cdot 10^{10} \text{He} + 38 \cdot 10^6$ лет;

для минеральных вод курорта Бад-Франкенхаузен (соляные породы, Pz) $K = 2,3 \cdot 10^9 \text{He} + 6,4 \cdot 10^6$ лет;

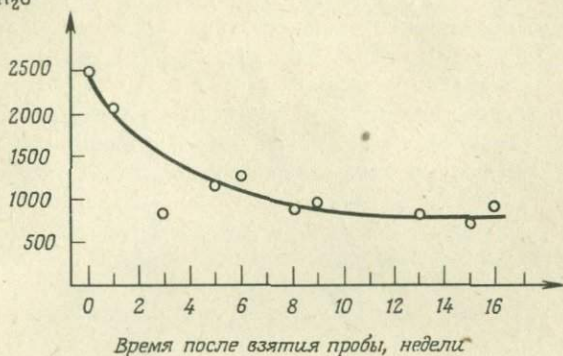
$$t = \frac{A_{\text{рад}}}{A_{\text{возд}}} \cdot 70 \cdot 10^6 \text{ лет [50]}.$$

С помощью последнего метода положительные результаты определения возраста были получены только для притоков рассолов в калийных месторождениях.

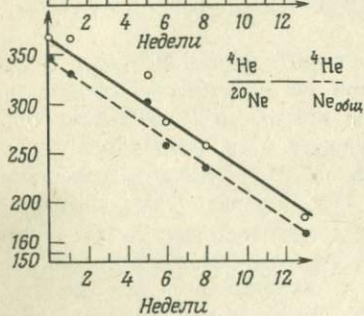
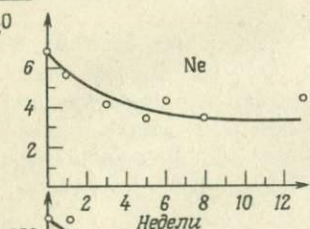
Чтобы получить реальные значения содержаний редких газов и затем такие же значения возраста, важны не только благоприятные условия, тщательность отбора проб из водопункта и квалифицированно проведенные измерения, но и короткое время хранения наполненных пробоотборных бутылок до измерений. Если бутылки лежат слишком долго, происходят значительные потери редких газов вследствие диффузии через стекло и зажимы или краники. Чтобы изучить диффузионные потери редких газов при хранении наполненных пробоотборных бутылок, были отобраны 11 проб рассолов в калийном бассейне. Первые две пробы были обработаны в день их отбора, и среднее значение измерений было принято в качестве исходного для этого опыта (табл. 5, рис. 9, а–в).

Следующие пробы были обработаны через 1, 3, 5, 6, 8, 9, 13, 15 и 16 недель. Так были получены два графика (рис. 9, а и б), иллюстрирующие поведение He и Ne при хранении. Было установлено, что содержание He снижается по экспоненте. Вначале потеря газа наибольшая и затем непрерывно уменьшается (табл. 6). Через 10–11 недель уменьшение не выходит за пределы колебаний измеряемых значений.

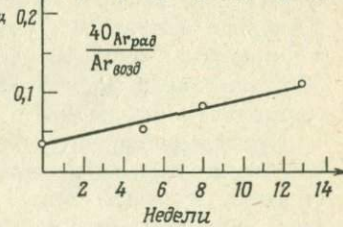
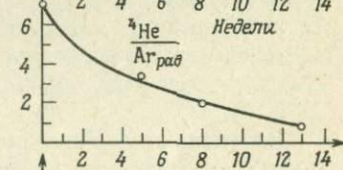
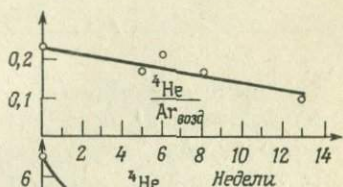
В первую неделю диффундировало 16,3% He, что составляет 2,36% ежедневно (при линейной аппроксимации процесса, допустимой в короткий отрезок времени). Через две недели потери He составили уже 29,2%, что соответствует 1,81% в день.

$$\frac{10^{-8} \text{ см}^3 \text{ He}}{\text{см}^3 \text{ H}_2\text{O}}$$


а

$$\frac{10^{-8} \text{ см}^3 \text{ Ne}}{\text{см}^3 \text{ H}_2\text{O}}$$


б



в

Рис. 9. Результаты опытов по диффузионным потерям He из закрытых сосудов для водных проб.

Потери гелия (см. рис. 9, а)

Время после отбора пробы, недели	Имеющееся количество He, % от общего содержания	Общие потери He, %	Потери He за каждую неделю, %
1	83,5	16,5	16,5
2	70,8	29,2	12,7
3	60,6	39,5	10,3
4	53,2	46,8	7,3
5	47,9	52,1	5,3
6	43,9	56,1	4,0
7	40,7	59,3	3,2
8	37,9	62,1	2,8
9	36,2	63,8	1,7
10	34,6	65,4	1,6
11	33,4	66,6	1,2
12	32,6	67,4	0,8
13	32,4	67,6	0,2
до 16	32,4	67,6	0

Спустя приблизительно пять недель в закрытой пробоотборной бутылке остается лишь 50% He. Другие опыты [42] показали, что данное количество He наблюдается приблизительно через 11 недель (~80 дней). В нашем опыте через 11 недель потеря составила около 66,6%. Величина насыщения He была в начале опыта 67,027%, а через 16 недель около 21,621%.

Интенсивность снижения концентрации He, как и Ne, уменьшается со временем. Потери Ne при опытах составили 16% в первую неделю, 10% — во вторую, 6% — в третью и 6% — в четвертую. Через 10 недель в воде оставалось еще около 50% исходного количества неона. Величина насыщения Ne составляла в начале опыта 45% и через 13 недель около 22%.

Процесс диффузии Ar не отличается какой-либо определенной тенденцией; содержания Ar существенно колеблются в обе стороны. В начале опыта обнаруживается насыщение аргоном — содержание его 41,5%. Отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ проявляют тенденцию к увеличению с течением времени. Отношение $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}/\text{Ar}_{\text{возд}}$ непрерывно повышается (рис. 9, в) от 0,035 до 0,110. Это означает, что $\text{Ar}_{\text{возд}}$ (точнее, ^{36}Ar) диффундирует быстрее, чем $\text{Ar}_{\text{рад}}$.

Отношения ${}^4\text{He}/\text{Ne}_{\text{общ}}$, ${}^4\text{He}/\text{Ar}_{\text{возд}}$, ${}^4\text{He}/\text{Ar}_{\text{рад}}$ и ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ явно снижаются со временем (рис. 9, б и 9, в). Первые два отношения являются основными для определения возраста. Через две недели после отбора пробы полученный по отношению He/Ne возраст остается неизменным, так как потери He (29,2%) и Ne (26%) почти одинаковы. Так как значения возраста представляют собой наиболее наглядные результаты исследований и пробы обычно хранятся перед измерениями не более двух недель, в данной работе решено отказаться от корректирования значений He и Ne .

4.2.4. *Разделение радиогенного и воздушного аргона.* Поскольку разделение аргона на радиогенный и атмосферный важно для различных методов определения возраста, на нем следует остановиться подробнее. Путем деления уравнений (1а) и (1б) теоретически рассчитано [58], что отношение $\text{He}/\text{Ar}_{\text{рад}}$ при усредненных геологических условиях должно составлять около 7. Статистически эта величина оценивается примерно в 10. Относительно точно отношение $\text{Ar}_{\text{рад}}/\text{Ar}_{\text{общ}}$ может быть определено масс-спектрометрическим изотопным анализом пробы аргона, если использовать определение указанного отношения по уравнению [58]:

$$\frac{\text{Ar}_{\text{рад}}}{\text{Ar}_{\text{общ}}} = 1 - \frac{295,6 + 1,2}{({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}_{\text{пробы}}) + 1,2}. \quad (15а)$$

Данное уравнение (15а) получено, исходя из того, что аргон пробы состоит из аргона атмосферной и радиогенной природы. Так как доля образования ${}^{36}\text{Ar}$ и ${}^{38}\text{Ar}$ незначительна, принимается, что только ${}^{40}\text{Ar}$ возник радиогенным путем. Тогда получаем

$$\begin{aligned} \frac{\text{Ar}_{\text{возд}}}{\text{Ar}_{\text{общ}}} &= \frac{\text{Ar}_{\text{возд}}}{\text{Ar}_{\text{возд}} + \text{Ar}_{\text{рад}}} = \\ &= \frac{{}^{36}\text{Ar}_{\text{возд}} + {}^{38}\text{Ar}_{\text{возд}} + {}^{40}\text{Ar}_{\text{возд}}}{{}^{36}\text{Ar}_{\text{возд}} + {}^{38}\text{Ar}_{\text{возд}} + {}^{40}\text{Ar}_{\text{возд}} + {}^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}}. \end{aligned} \quad (15б)$$

При делении числителя и знаменателя правой части уравнения (15б) на величину содержания ${}^{36}\text{Ar}_{\text{возд}}$ имеем

$$\frac{\text{Ar}_{\text{возд}}}{\text{Ar}_{\text{общ}}} = \frac{\left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}}\right)_{\text{возд}} + 1 + \left(\frac{{}^{38}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}}\right)_{\text{возд}}}{\left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}}\right)_{\text{возд}} + 1 + \left(\frac{{}^{38}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}}\right)_{\text{возд}} + \frac{{}^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}}{{}^{36}\text{Ar}_{\text{возд}}}}. \quad (15в)$$

$$\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_{\text{возд}} = 295,6 \quad \text{и} \quad \frac{^{38}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}} = 0,2,$$

а также равенство отношений

$$\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_{\text{общ}} = \left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_{\text{пробы}},$$

подставленные в уравнение (15в), дают результат, показанный в уравнении (15а).

4.2.5. *Определение доли молодых вод и истинного возраста воды.* Так же как в разд. 3.1.1, в заключение теоретического обоснования следует рассмотреть возможность расчета доли молодых вод в смеси их с глубокими древними водами. Эта доля, обозначаемая величиной α (степень разбавления), может быть вычислена с помощью формулы

$$C_{\text{смеш He}} = (1 - \alpha) \cdot C_{\text{древ He}} + \alpha \cdot C_{\text{мол He}} \quad (16a)$$

где $C_{\text{смеш He}}$ — концентрация гелия в смешанных водах, расчетная; $C_{\text{древ He}}$ — концентрация гелия в доле древних вод, искомая; $C_{\text{мол He}}$ — концентрация гелия в доле молодых вод, равная

$$X \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ He/см}^3 \text{ H}_2\text{O}.$$

Так как величина $C_{\text{мол He}}$ очень мала, величиной $\alpha \cdot C_{\text{мол He}}$ можно пренебречь. Из этого следует:

$$C_{\text{смеш He}} = (1 - \alpha) \cdot C_{\text{древ He}}$$

или

$$C_{\text{древ He}} = \frac{C_{\text{смеш He}}}{1 - \alpha}. \quad (16b)$$

Степень разбавления может быть установлена по содержанию в пробе воды трития или ^{14}C . Чем их больше, тем больше будет доля молодых вод. Уравнение разбавления имеет вид:

а) относительно Т

$$\alpha_T = \frac{C_T}{100 \text{ Т. Е.}}, \quad (17a)$$

где C_T — концентрация трития в пробе; 100 Т. Е. — концентрация трития в подземной воде в период современной инфильтрации; $100 \text{ Т. Е.} \triangleq t_0$;

б) относительно ^{14}C

$$\alpha_{^{14}\text{C}} = \frac{C_{^{14}\text{C}}}{85\%_{\text{соврем}}}, \quad (176)$$

где $C_{^{14}\text{C}}$ — концентрация ^{14}C в пробе; $85\%_{\text{соврем}}$ — концентрация ^{14}C в подземной воде в период современной инфильтрации; $85\%_{\text{соврем}} = t_0$.

Рассмотрим пример, когда в смешанной шахтной воде угольной выработки в 1976 г. было определено:

$$C_{\text{смеш He}} = 191,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ He/см}^3 \text{ H}_2\text{O};$$

$$C_T = 75 \pm 15 \text{ Т. Е.};$$

$$C_{^{14}\text{C}} = 37\%_{\text{соврем}}.$$

После подстановки этих данных в уравнения (166), (17а) и (176) получаем

$$C_{\text{древ He}} = \frac{191,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ He/см}^3 \text{ H}_2\text{O}}{1 - \frac{75 \text{ Т. Е.}}{100 \text{ Т. Е.}}} = 765 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ He/см}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

и

$$C_{\text{древ He}} = \frac{191,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ He/см}^3 \text{ H}_2\text{O}}{1 - \frac{37\%_{\text{соврем}}}{85\%_{\text{соврем}}}} = 1318 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ He/см}^3 \text{ H}_2\text{O}.$$

Результаты приведенных расчетов показывают следующее:

а) 25% смешанной рудничной воды, т.е. количество, соответствующее величине $(1 - \alpha_T)$, моложе 50 лет;

б) 57% смешанной воды, т.е. количество, соответствующее величине $(1 - \alpha_{^{14}\text{C}})$, моложе 70 тыс. лет и, следовательно, 43% воды древнее этого возраста (тем самым, периоды 50 и 70 тыс. лет составляют максимально возможный диапазон возраста воды, определяемый расчетами по тритиевому и ^{14}C -методам);

в) содержание гелия (в $\text{см}^3 \text{ He/см}^3 \text{ H}_2\text{O}$) составляет в смешанной воде $191,1 \cdot 10^{-8}$, в 75% воды, имеющей возраст более 50 лет, $765 \cdot 10^{-8}$ и в 43% воды, имеющей возраст более 70 тыс. лет, $1318 \cdot 10^{-8}$.

4.2.6. *Оценка погрешностей.* Чтобы установить, какими аппаратурными ошибками сопровождаются определения содержания газов, было проведено 10 измерений воздуха. По приведенной ниже формуле [18] была получена средняя квадратичная ошибка в % (или дисперсия):

$$V = \frac{\sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} \cdot 100\%, \quad (18)$$

где V – дисперсия; x_i – единичное содержание газа; \bar{x} – среднее значение содержания газа; n – число измерений.

Средняя квадратичная ошибка в определениях содержания He составляет 13,9%, содержания Ne 11,1% и содержания Ar 18,7%. Речь идет только об ошибках, которые обусловлены погрешностями аппаратуры. Другие ошибки появляются из-за плохой подготовки проб, контакта с воздухом при их отборе и длительного хранения их до измерения. Под плохой подготовкой проб к отбору следует понимать недостаточную очистку пробоботборной бутылки и вспомогательных средств от остатков (например, солей) предыдущей пробы, недостаточное вакуумирование, что необходимо контролировать вакуумным тестером, образование свилей в глубоковакуумной смазке краника и слишком длительное хранение откачанных пробоботборных бутылок до их применения. Если, например, время

Таблица 7

Средние колебания содержаний редких газов He, Ne и Ar, некоторых отношений их изотопов, а также вычисленный по ним возраст

	При измерениях воздуха, %	При измерениях воды, %	Разность
He	± 9,6	± 15,5	5,9
Ne	± 8,9	± 16,6	7,7
Ar	± 14,2	± 31,1	16,9
$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ или $^4\text{He}/\text{Ne}_{\text{общ}}$	–	± 22,3	–
$^4\text{He}/\text{Ar}_{\text{возд}}$	–	± 26,4	–
Возраст по He/Ne	–	± 22,3	–
Возраст по He/Ar	–	± 26,4	–
Компромиссно принимаемый возраст	–	± 23,1	–

хранения составляет более суток, то при отборе пробы вода либо не набирается вообще, либо набирается недостаточно. Содержания Ne в этом случае частью слишком велики или существенно колеблются.

Чтобы оценить ошибки, вызванные подготовкой пробы до измерения, для каждого места отбора пробы было рассчитано процентное отклонение содержания редкого газа от среднего значения. Для всех мест отбора проб значения были просуммированы и усреднены, и так было получено среднее процентное отклонение содержания газа от среднего значения. Данный расчет не идентичен вычислению дисперсии. Таким же способом была еще раз рассчитана ошибка значений для каждого редкого газа, которая обусловлена аппаратурой (табл. 7). Величина отклонения означает ошибку, привнесенную в процессе подготовки и (или) отбора проб. Зная ошибку определенного метода отбора проб, можно оценить его возможности и точность.

5. Примеры исследований редких газов в природных водах

5.1. Воды и рассолы калийных месторождений. Опасность притока подземных вод в соляные выработки обусловлена легкой растворимостью соляных минералов. При изучении процессов растворения важно установить, какие рассолы присутствуют — застойные или подвижные, и остаются ли соли и рассолы на месте, образуя защитный слой, или они отводятся и разбавляются [27]. Вследствие растворения соляных минералов разрушаются участки проходки горных выработок, и это может привести к опусканию их кровли. В результате образуются проседания и обвалы на дневной поверхности. Явления такого рода обуславливают возникновение новых путей и усиление фильтрации вод. Следствием этого может быть затопление шахт, что влечет за собой потери продукции, финансовые убытки и уменьшение запасов месторождений [33].

Поэтому настоятельно необходимо охранять соль от вод и рассолов и каждый вновь возникший приток рассматривать как опасный. Все водопритоки должны быть исследованы относительно их генезиса, условий проявления и состава. В частности, при помощи гидрогеохимических и изотопных исследований можно выяснить долю участия поверхностных вод в формировании подземных рассолов выщелачивания.

5.1.1. Район Верра. Район калийных месторождений Верра является частью калийной области Верра — Фульда. Названная область является относительно небольшим и замкнутым бассейном по сравнению с крупным расчлененным бассейном Стассфуртской серии соленосных пород.

Фундамент бассейна Верра образован породами палеозоя, включая толщу красного лежня нижней перми. Серия соленосных пород Верра (свита I), выполняющая бассейн, относится к цехштейну (верхняя пермь) и полностью сформировалась в морских условиях. Эксплуатируются два калийных пласта: «Тюрингия» (K1 Th) и «Гессен» (K1 H). Цехштейновые свиты

Таблица 8

Стратиграфия цехштейна в калийном районе Верра [29]

Серия	Пласт	Мощность, м
Аллерская	Верхняя сланцевая глина	Около 10
Лейнская	Плитчатый доломит	20—25
	Нижняя сланцевая глина	35
Стассфуртская	Каменная соль («молодая»)	5
	Ангидрит	5—10
	Красноцветная соленосная глина	10
Верра	Верхняя каменная соль Верра	90—120
	Верхний калийный пласт «Гессен» (K 1 H), частично с сопровождающим слоем средней каменной соли Верра	3
	Нижний калийный пласт «Тюрингия» (K 1 Th)	3 и более
	Нижняя каменная соль Верра	100 (70—130)
	Ангидрит и ангидритовый узловатый сланец	6—8
	Цехштейновый известняк	6—8
	Медистый сланец	0,3—1
	Цехштейновый конгломерат	1—2

II—IV имеют очень малую мощность и проявляются только на окраинах бассейна. Стратиграфия цехштейна показана в табл. 8. На отложениях цехштейна залегают толщи нестрого песчаника (нижний триас), раковинного известняка (средний триас) и кейпера (верхний триас). В третичный период (миоцен — плиоцен) в районе проявился сильный базальтовый вулканизм.

Тектоника калийного района Верра определяется формированием в герцинское время основных структур — поднятия Тюрингского Леса и соседней с ним Мейнинген-Эйтерфельдской мульды. Обе тектонические структуры более контрастно проявились в рельефе во время альпийского орогенеза. Трещины разломов герцинской и рейнской эпох горообразования, пересекающие соленосные породы, были оживлены в третичное время. В верхнем миоцене эти трещины явились путями подъема к поверхности базальтовых лав, а также миграции восходящих и нисходящих растворов.

В калийном районе Верра были проведены исследования $\delta^{18}\text{O}$ [48], которые в сочетании с другими критериями должны были дать информацию для выяснения генезиса рудничных вод и рассолов. По комплексной оценке водопритоки соляных выработок района могут быть разделены на три группы, располагающиеся в порядке убывания в водах содержания $\delta^{18}\text{O}$:

Снижение значений
 $\delta^{18}\text{O}$

- 1) Остаточные и метаморфизированные растворы соленосных отложений, изолированные от поверхностных вод.
- 2) Растворы, имеющие связь с поверхностными водами.
- 3) Поверхностные воды.

Концентрации MgCl_2 , KCl , NaCl и MgSO_4 в природных растворах нанесены на треугольную диаграмму [57], что позволяет выделить различные типы растворов. Исследуемые в настоящей работе пробы, взятые из водопритоков в калийных рудниках района Верра, указывают на принадлежность вод к типу 4, т. е. типу рассолов с содержанием NaCl меньше 250 г/л. Они могут рассматриваться как переходные к типичным хлоридным натриевым рассолам. Этот тип рассолов может встречаться только в обедненных каменной солью зонах или на участках ограниченного развития пластов карналита незначительной мощности. В тектонически нарушенных

зонах и узлах их пересечений могут быть притоки вод с дневной поверхности. Поэтому данный тип рассолов нужно исследовать во всех случаях точнее, принимая во внимание геологическую ситуацию [57].

Так как в исследуемом рассоле в течение ряда лет наблюдалось некоторое повышение содержания NaCl и незначительное, но постоянное снижение содержания MgCl₂, то представ-

Таблица 9

Содержания редких газов (в 10⁻⁸ см³ газа/см³ H₂O) и их изотопные отношения в водах калийных шахт района Верра (1976 г.)

	Проба 1	Проба 2	Среднее значение
⁴ He	2440,80	2 518,10	2 479,40
²⁰ Ne	6,80	6,70	6,75
²¹ Ne	0,02	—	0,02
²² Ne	0,63	0,38	0,50
³⁶ Ar	—	35,30	35,30
³⁸ Ar	—	6,60	6,60
⁴⁰ Ar	—	10 800,00	10 800,00
Ar _{общ}	—	10 841,90	10 841,90
Ar _{рад}	—	363,60	4 482,50
Ar _{возд}	—	10 478,30	10 478,30
²⁰ Ne/ ²² Ne	10,79	17,63	14,21
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	—	305,90	305,90
³⁶ Ar/ ³⁸ Ar	—	5,34	5,34
⁴⁰ Ar/ ³⁸ Ar	—	1 636,40	1 636,40
⁴ He/ ²⁰ Ne	358,90	375,80	367,35
⁴ He/Ne _{общ}	329,80	354,70	345,40
⁴ He/Ar _{возд}	—	0,23	0,23
⁴ He/Ar _{рад}	—	6,92	6,92
⁴⁰ Ar _{рад} /Ar _{возд}	—	0,035	0,035
$t = 5,9 \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ne}_{\text{общ}}} \cdot 10^4 \text{ лет}$	19,45 · 10 ⁶	21,04 · 10 ⁶	20,24 · 10 ⁶
$t = 115 \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{возд}}} \cdot 10^6 \text{ лет}$	—	27,63 · 10 ⁶	27,63 · 10 ⁶
[7]			
$t = K \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{общ}}} [9]$	—	1,55 · 10 ⁶	1,55 · 10 ⁶

для интереса результаты изотопных исследований. В месте отбора пробы рассол находился под давлением 10 атм, что исключило при отборе контакт с воздухом. Из всех исследуемых вод этот рассол содержал максимальное количество He (среднее значение $2479,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ He/см}^3 \text{ H}_2\text{O}$). По сравнению с рассолами калийного района Унструт в веррском рассоле содержится больше Ar, что может быть связано с почти вдвое большим содержанием в нем KCl. Как указано в табл. 9, вычисленный возраст отвечает нижнему миоцену (20 млн. лет).

Опробования в 1974 и 1975 гг. показали изменения в содержаниях He и Ne, которые в 1974 г. составили соответственно около 1/3 и 1/4 по сравнению с 1975 г. Об Ar нет однозначных заключений. Причиной возросших значений и He и Ar в 1975 г. могло быть повышенное давление водного раствора, которое обуславливает лучшую растворимость редких газов.

Хотя химический состав рассолов или его изменения в течение ряда лет указывают на влияние поверхностных вод, это предположение не подтверждается высокими значениями возраста, а содержания трития лежат в пределах ошибки измерения. Однако не исключается приток поверхностных вод, которые инфильтровались более 25 лет назад, в связи с чем повышенные концентрации T не проявляются. Этот вопрос можно прояснить путем определения ^{14}C . Значения возраста и содержания T допускают возможность притока вод из пород, подстилающих соленосный комплекс.

В миоцене в калийном районе Верра под воздействием базальтовых излияний происходило гидротермальное изменение пород, в том числе и сильвинита [29]. Исследуемые воды, залегающие в миоценовых породах, были с ними парагенетически связаны, поэтому можно говорить о том, что водные растворы также послужили причиной указанных изменений. Вопрос о генезисе вод — инфильтрационном или седиментационном — решается исходя из факта существования морской обстановки в рассматриваемый отрезок времени. В изучаемом районе морские миоценовые отложения не обнаружены, это указывает на перерыв в осадконакоплении, и, следовательно, речь может идти об инфильтрационных растворах.

5.1.2. *Район Унструт.* Калийный бассейн Унструт располагается южнее и восточнее возвышенности Киффхойзер, в районе Росслебенской антиклинали и Кверфуртской мульды. Тектонически этот район относится к сочленению Кверфуртской

мульды и Тюрингской впадины с Гермундурским массивом. В пределах последнего выделяются Росслебенская и Хельдрунгская антиклинали. Названный массив испытал поднятие в саксонскую фазу орогенеза. На юге он ограничен зоной разлома Финне, а на севере — северным крылом Росслебенской антиклинали. Здесь цехштейновые соляные пласты местами полностью выщелочены; ядро антиклинали сохранилось и состоит

Таблица 10

Стратиграфия цехштейна в калийном районе Унструт (нормальный разрез по [38])

Серия	Пласт	Индекс	Мощность, м
Z4	Верхняя цехштейновая сланцевая глина	T 4г	28
	Граничный ангидрит	A 4г	0,3—0,8
	Каменная соль Аллер	Na 4	11—13
	Вкрапленный ангидрит	A 4	1
	Красноцветная соленосная глина	T 4	11—17,5
Z3	Каменная соль Лейне	Na 3	39—46
	Главный ангидрит	A 3	31—49
	Серая соленосная глина	T 3	10—15
Z2	Покровный ангидрит	A 2г	1—3
	Цехштейновая соль	Na 2г	0,1—2,5
	Калийный пласт Стассфурт (плотная соль)		
	верхняя часть		10—12
	нижняя часть		16
	Переходный пласт	K 2	15
	Каменная соль Стассфурт	Na 2	500
Базальный ангидрит	A 2	2,5	
Битуминозный сланец	st	7,5	
Z1	Верхний ангидрит Верра	A 1	36
	Каменная соль Верра	Na 1	10,5—11,5
	Нижний ангидрит Верра	A 1	39
	Цехштейновый известняк	Ca 1	2,5
	Медистый сланец	T 1	0,4
	Цехштейновый конгломерат	S 1	0,45

из стассфуртской каменной соли. Калийные соли появляются только на крыльях складки. Западнее к Унструтскому калийному району примыкает область Южного Гарца, которая характеризуется другим фаціальным составом отложений цехштейна. Последовательность слоев цехштейна в калийном районе Унструт показана в табл. 10.

Приток рассолов регистрировался в калийных шахтах района с давних пор. Происхождение и условия проявления подземных рассолов представляются в следующем виде. Приток их зависит от строения главного пласта ангидрита (А 3) и связан здесь преимущественно с трещинной зоной, параллельной Росслебенской антиклинали герцинского простиранья. Трещиноватость хрупких ангидритов возникла, очевидно, вследствие напряжений главным образом в области свода антиклинали, которые проявились при ее образовании.

Что касается генезиса подземных вод, то они относятся к типу инфильтрационных растворов выщелачивания калийных солей. Зона выщелачивания тяготеет к своду упомянутой антиклинали, в которой соли внедрились при ее воздымании. Начало процесса выщелачивания связано с развитием системы трещин в пласте А 3. Если в современную эпоху возможна еще ограниченная инфильтрация рассола в пласт А 3, следует обезопасить последствия этого явления.

Исследования редких газов в калийном районе Унструт проводились в трех местах одного рассолоносного горизонта, на различных расстояниях от уровня выщелачивания и поверхности рассолов. Пункты опробования были выбраны в наименьшем, промежуточном и наибольшем удалении от этого уровня, т. е. на различной глубине. Вычисленные содержания редких газов приведены в табл. 11. Растворы как до, так и во время отбора проб вступали в контакт с воздухом.

Различные содержания редких газов в трех пунктах опробования (в скважинах на разных глубинах) обусловлены при прочих равных условиях разными давлениями и отсюда различной растворимостью, следовательно, возможно их происхождение из одних и тех же рассолов. Если же привлечь другие данные, то не исключена вероятность расслоения рассолов (табл. 12). Увеличение содержаний Ne в направлении к зоне выщелачивания следует объяснить возрастающим давлением. Увеличение Ne в процентном отношении значительно выше, чем He, и отражается на значениях возраста. Поскольку наиболее глубокие воды уже и так омоложены вследствие потерь, наиболее вероятно циркуляция в самой нижней их

Таблица 11

Содержания редких газов (в 10^{-8} см³ газа/см³ Н₂О) в рассолах, вскрытых скважинами в калийном районе Унструт (1976 г.)

	Скважина 1, среднее значение из трех определений	Скважина 2, среднее значение из трех определений	Скважина 3, единичное значение
⁴ He	54,35	527,98	62,62
²⁰ Ne	0,66	1,35	2,02
²¹ Ne	—	—	—
²² Ne	0,06	0,12	0,17
³⁶ Ar	4,65	8,99	4,81
³⁸ Ar	1,13	1,91	1,19
⁴⁰ Ar	1540,55	3058,58	1687,97
Ar _{общ}	1546,33	3069,49	1693,96
Ar _{рад}	166,99	401,10	271,20
Ar _{возд}	1379,33	2668,35	1422,76
²⁰ Ne/ ²² Ne	11,71	11,46	11,89
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	336,73	330,76	352,17
³⁶ Ar/ ³⁸ Ar	4,07	4,78	4,04
⁴⁰ Ar/ ³⁸ Ar	1363,55	1594,32	1418,46
⁴ He/ ²⁰ Ne	85,39	559,78	377,53
⁴ He/Ne _{общ}	78,69	515,86	348,23
⁴ He/Ar _{возд}	0,0380	0,3280	0,5360
⁴ He/Ar _{рад}	0,484	4,210	2,812
⁴⁰ Ar _{рад} /Ar _{возд}	0,138	0,118	0,190
$t = 5,9 \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ne}_{\text{общ}}} \cdot 10^4$ лет	$4,63 \cdot 10^6$	$30,43 \cdot 10^6$	$20,54 \cdot 10^6$
$t = 115 \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{возд}}} \cdot 10^6$ лет [7]	$4,41 \cdot 10^6$	$37,84 \cdot 10^6$	$61,64 \cdot 10^6$
$t = K \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{общ}}}$ лет [9]	$0,22 \cdot 10^6$	$1,92 \cdot 10^6$	$2,09 \cdot 10^6$

зоне; растворы по направлению к уровню выщелачивания моложе. В отношении их химического состава устанавливается снижение содержания MgCl₂, увеличение содержания NaCl и уменьшение плотности в направлении зоны выщелачивания.

Изложенные данные указывают, что в содержащую растворы трещинную систему сверху внедряются или внедрились поверхностные воды, а с глубины поднимаются или поднялись древние воды. Последнее, правда, невероятно, так как воды в случае, если они происходят из базального ангидрита

Таблица 12

Характеристика рассолов калийного района Унструт (для скважин 1 и 2 — средние значения из нескольких определений, для скважины 3 — единичные значения)

	Скважина 1	Скважина 2	Скважина 3
Давление в ат	3,25	9,4	16,85
Содержание, %:			
He	100	980	1411
Ne	100	205	304
Ar	100	200	109
Возраст	Миоцен — плиоцен	Миоцен — палеоцен	Миоцен — палеоцен
Содержание, г/л:			
MgCl ₂	196	253	294
NaCl	63	16	8
Плотность, г/см ³	1,254	1,300	1,338

(под ними — непроницаемый битуминозный сланец), должны пройти очень длинный путь через стассфуртскую каменную соль (500 м). Чтобы установить, проникают ли еще в современную эпоху поверхностные воды до калийного соляного пласта, дополнительно должны быть привлечены данные по Т и, возможно, по $\delta^{18}\text{O}$ и D.

5.2. Минеральные воды. 5.2.1. Курорт Бад-Зульца. Нарушение Финне, сформировавшееся в новокиммерийскую фазу орогенеза, образует северо-восточную границу Тюрингской впадины и южную границу Гермундурского массива. В разных местах эта зона нарушений выступает как флексура, надвиг или сдвиг. На пересечении нарушений Финне и долины реки Ильм в Бад-Зульце проявляются восходящие источники соленых вод. Площадь их питания и накопления совпадает с районом распространения пород цехштейна в области Заале — Унструт. Ответственными за возникновение и распределение соленых вод являются следующие геологические условия [30]: а) нарушение Финне и его продолжение на глубину до пород цехштейна; б) наличие трещин растяжения, по которым поверхностные воды могут внедряться в горные породы.

Исследование происхождения рассолов проводилось на ряде пробуренных скважин. Наиболее глубокими из них вскрыты

насыщенные рассолы, которые, несомненно, поступают из соленосных пластов цехштейна. Менее концентрированные рассолы были встречены в породах рэтского яруса верхнего триаса

Таблица 13

Средние содержания редких газов (в 10^{-8} см³/см³ Н₂О) в водах источников на курортах Бад-Зульца и Бад-Франкенхаузен (1976 г.)

	Бад-Зульца, среднее значение трех определений без контакта с воздухом	Бад-Франкенхаузен, средние значения двух определений в контакте с воздухом	
	Источник Активист	Источник Шюттшхат	Источник Элизабет
⁴ He	1 446,25	78,13	25,84
²⁰ Ne	11,57	13,01	7,70
²¹ Ne	0,03	0,04	—
²² Ne	1,12	1,86	0,71
³⁶ Ar	55,77*	91,88	69,85
³⁸ Ar	10,19*	17,44	11,81
⁴⁰ Ar	15 855,12*	31 121,74	21 032,31
Ar _{общ}	15 911,91*	31 232,06	21 113,70
Ar _{рад}	0	3 989,98	397,73
Ar _{возд}	15 911,91*	27 241,08	20 715,97
²⁰ Ne/ ²² Ne	10,32	10,32	10,80
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	284,29*	334,00	301,50
³⁶ Ar/ ³⁸ Ar	5,47*	5,29	5,82
⁴⁰ Ar/ ³⁸ Ar	1 555,95*	1 773,46	1 756,00
⁴ He/ ²⁰ Ne	129,37	6,12	3,26
⁴ He/Ne _{общ}	117,70	5,57	2,99
⁴ He/Ar _{возд}	0,105*	0,0028	0,0010
⁴ He/Ar _{рад}	—	0,04	0,063
⁴⁰ Ar _{рад} /Ar _{возд}	—	0,13	0,021
$t = 5,9 \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ne}_{\text{общ}}} \cdot 10^4 \text{ лет}$	$6,94 \cdot 10^6$	$32,86 \cdot 10^4$	$17,64 \cdot 10^4$
$t = 115 \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{возд}}} \cdot 10^6 \text{ лет}$ [7]	$12,07 \cdot 10^6*$	$32,20 \cdot 10^4$	$16,65 \cdot 10^4$
$t = K \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{общ}}} \text{ лет}$ [9]	$3,99 \cdot 10^6*$	$1,76 \cdot 10^4$	$0,93 \cdot 10^4$

* Единичные значения.

и толщи раковинного известняка (средний триас). Приток рассолов возможен и из подстилающих пород [30, 32].

В Бад-Зульце был опробован источник Активист (бывший Карл-Александр-София). На источнике пройдена скважина глубиной 340 м, которая вскрыла толщу пестрого песчаника нижнего триаса. Воды оказались артезианскими и представлены 5%-ным рассолом. Отбор проб на этом источнике проведен без соприкосновения с воздухом, и рассол перед отбором также не имел контакта с воздухом.

Рассол источника Активист имеет относительно высокое содержание Ne (табл. 13), которое, однако, не достигает точки насыщения этого газа и не может быть объяснено небрежностью в отборе проб. Для Ag имеется лишь единичное определение. Кажущийся возраст был определен равным 7 млн. лет Ne-Ne-методом и 12 млн. лет Ne-Ag-методом [7]. На основе сравнительно хорошего совпадения результатов, которые использовались для расчета средних значений, благоприятной техники отбора проб и определения содержания T (меньше 2 T. E.), не позволяющего по крайней мере для последних 25 лет предположить разбавление и тем самым омоложение рассолов, можно заключить, что полученные кажущиеся возрасты очень близки к истинным возрастам.

5.2.2. Курорт Бад-Франкенхаузен. Бад-Франкенхаузен находится в долине реки Малый Виппер, которая на севере ограничена отрогами возвышенности Киффхойзер, а на юге — плато Хайнлейте и Шмюкке. Курорт и источники расположены в зоне нарушения южной окраины Киффхойзера. Это нарушение, как и разлом в пределах Киффхойзера, являющегося частью Гермундурского массива, возникло вследствие воздымания последнего в мезозойское и третичное время. Вдоль разлома Киффхойзер палеозойские слои этой возвышенности контактируют с породами мезозоя. По разлому могут подниматься рассолы и в виде соленых источников появляться на дневной поверхности. На пути миграции от пластов цехштейна до поверхности рассолы разбавляются пресными подземными водами.

На курорте имеется два источника с хлоридной натриевой водой: источник Шюттшахт с содержанием солей в воде от 12 до 14%, в том числе 9–10% NaCl, и источник Элизабет с содержанием солей 1–3% (из них 1% NaCl). Источники расположены в провальной воронке, возникшей вследствие выщелачивания соленосных пород в зоне южной окраины Киффхойзера. Источник Шюттшахт каптирован шахтным ко-

лодцем глубиной 14 м. Расположенный в 25 м источник Элизабет питается водой из более молодых гипсоносных пород. В водах обоих источников отмечаются сильно изменчивые, иногда высокие содержания CO_2 . Углекислый газ может поступать из периферийной части магматического очага или при воздействии соленых вод на карбонаты. Причина высокой минерализации вод несомненно связана с выщелачиванием каменной соли стассфуртской серии цехштейна. Ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-} , вторые по степени содержания, образуются в воде в процессе растворения ангидрита и гипса в покровных отложениях [30, 32].

Перед отбором проб из обоих источников (Шюттшахт и Элизабет) воды имели контакт с воздухом. Хотя оба источника расположены очень близко друг от друга и воды получают свою минерализацию из пород цехштейна, тем не менее каждый источник имеет свои гидрохимические особенности. Вода источника Шюттшахт более минерализована (содержание солей 12–14%), имеет более высокое содержание He и Ne и более древний кажущийся возраст — от $30 \cdot 10^4$ до $35 \cdot 10^4$ лет, что соответствует плейстоцену (табл. 13). Содержание трития в воде 4 ± 2 Т. Е. Вода источника Элизабет с соленостью от 1 до 3% имеет кажущийся возраст от $8 \cdot 10^4$ до $25 \cdot 10^4$ лет (плейстоцен) и высокое содержание трития (31 ± 3 Т. Е.).

На основе этих данных следует считать, что в источнике Элизабет древние рассолы из цехштейна постоянно смешиваются со свежими водами и при этом опресняются, причем соленость сильно падает. Это предположение может быть подтверждено анализом условий смешения. По методу, описанному в разд. 5.4.1, было определено содержание He в одной пробе древних рассолов, и He-Ne-методом определен возраст — он составляет $29 \cdot 10^4$ лет. Таким образом, воды источников Шюттшахт и Элизабет могут рассматриваться как разновозрастные. Вследствие контакта рассолов с воздухом перед пробоотбором возраст оказывается в целом слишком молодым.

5.2.3. Курорт Бад-Брамбах расположен в южной части Верхнего Фогтланда. Минеральные источники курорта возникли главным образом благодаря интенсивной трещиноватости и раздробленности гранитного массива гор Фихтельгебирге, внедренного в формации гнейсов и слюдястых сланцев. Эти формации залегают к северу от Бад-Брамбаха. Трещинные инфильтрационные воды насыщаются CO_2 , поднимающейся с глубины как остаточное явление позднечетвертичного вулка-

низма. Углекислые воды выносят из гранитов радиоактивные элементы, которые затем осаждаются в трещинах в виде вторичных солей. Радон в результате радиоактивного распада элементов этих солей переходит в воды (Йордан, 1977). Высокие содержания в водах Cl^- остаются неясными в случаях, когда их нельзя объяснить молодым вулканизмом. Вполне вероятно, что повышенные концентрации CO_2 связаны с молодым вулканизмом [32]. Для определения содержания редких газов обследовались источники Шиллер, Радоновый и Верхний Пограничный.

Таблица 14

Содержания редких газов в водах источников Шиллер и Радонового, курорт Бад-Брамбах (в 10^{-8} см³ газа/см³ H₂O, 1976 г.)

	Источник Шиллер, среднее из двух замеров	Источник Радоновый, среднее из двух замеров
⁴ He	7,66	6,27
²⁰ Ne	4,77	1,44
²¹ Ne	0,01	—
²² Ne	0,44	0,12
³⁶ Ar	59,67	5,31
³⁸ Ar	10,61	1,12
⁴⁰ Ar	18 439,81	1543,10
Ar _{общ}	18 510,09	1548,91
Ar _{рад}	803,24	—
Ar _{возд}	17 667,10	1548,91
²⁰ Ne/ ²² Ne	11,17	12,10
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	308,72	290,94
³⁶ Ar/ ³⁸ Ar	5,85	5,06
⁴⁰ Ar/ ³⁸ Ar	1 804,79	1476,25
⁴ He/ ²⁰ Ne	1,60	4,45
⁴ He/Ne _{общ}	1,46	4,11
⁴ He/Ar _{возд}	0,00044	0,0042
⁴ He/Ar _{рад}	0,010	—
⁴⁰ Ar _{рад} /Ar _{возд}	0,044	—
$t = 5,9 \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ne}_{\text{общ}}} \cdot 10^4$ лет	$8,64 \cdot 10^4$	$24,24 \cdot 10^4$
$t = 115 \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{возд}}} \cdot 10^6$ лет [7]	$5,06 \cdot 10^4$	$48,30 \cdot 10^4$
$t = K \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{общ}}} \cdot 10^4$ лет [9]	$0,056 \cdot 10^4$	$0,53 \cdot 10^4$

Вода источника Шиллер поступает из каптажа в водовод, в котором господствует турбулентное течение, указывающее на возможность поступления воздуха. Это необходимо было отметить, так как в первых пробах значения He и Ar были повышенными. Сходными, правда, оказались и некоторые последующие значения содержаний. Значения возраста вод попадают в интервал $4 \cdot 10^4 - 9 \cdot 10^4$ лет (табл. 14). Эти значения указывают на плейстоценовый возраст вод. Содержания T,

Таблица 15

Содержания редких газов в воде источника Верхнего Пограничного, курорт Бад-Брамбах (в 10^{-8} см³ газа/см³ H₂O, 1976 г.)

	Проба 1	Проба 2	Проба 3
⁴ He	222,02	328,04	6,31
²⁰ Ne	378,20	10,61	2,71
²¹ Ne	1,19	0,03	—
²² Ne	36,66	1,02	0,25
³⁶ Ar	—	62,19	14,90
³⁸ Ar	—	12,06	2,69
⁴⁰ Ar	—	18 910,67	4287,59
Ar _{общ}	—	18 984,92	4305,18
Ar _{рад}	—	531,58	0
Ar _{возд}	—	18 453,34	4305,18
²⁰ Ne/ ²² Ne	10,31	10,40	10,84
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	—	304,07	287,71
³⁶ Ar/ ³⁸ Ar	—	5,16	5,54
⁴⁰ Ar/ ³⁸ Ar	—	1 574,21	1448,51
⁴ He/ ²⁰ Ne	0,59	30,92	2,33
⁴ He/Ne _{общ}	0,53	28,13	2,13
⁴ He/Ar _{возд}	—	0,0178	0,0015
⁴ He/Ar _{рад}	—	0,617	—
⁴⁰ Ar _{рад} /Ar _{возд}	—	0,029	—
$t = 5,9 \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ne}_{\text{общ}}} \cdot 10^4$ лет	$3,15 \cdot 10^4$	$165,97 \cdot 10^4$	$13,74 \cdot 10^4$
$t = 115 \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{возд}}} \cdot 10^6$ лет [7]	—	$205,00 \cdot 10^4$	$16,79 \cdot 10^4$
$t = K \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{общ}}} \cdot 10^4$ лет [9]	—	$2,29 \cdot 10^4$	$0,19 \cdot 10^4$

указывающие на возможное омоложение вод, в 1973 г. были близкими к 30 Т. Е.

Вода Радонового источника также поступает в водовод, поэтому следует учитывать контакт с воздухом. Отдельные определения содержаний довольно хорошо согласуются между собой. Значения возраста выше, чем для источника Шиллер, и колеблются в пределах от $20 \cdot 10^4$ до $60 \cdot 10^4$ лет (плейстоцен). Суждения о возможных притоках молодых инфильтрационных вод могут быть сделаны на основе данных по Т, которые в 1973 г. достигали 28 Т. Е. (табл. 14).

Примечательно, что в одном из радиоактивных источников, в воде которого содержится и радон, содержания Не очень низкие. Можно предположить, что при восходящем движении вод Не улетучивается и вследствие высокой миграционной способности рассеивается. Если это происходит в действительности, вычисленный кажущийся возраст является слишком малым.

Условия пробоотбора на Верхнем Пограничном источнике были весьма неблагоприятными. При этом нельзя было исключить дегазацию пробы, что выразилось в значительных колебаниях содержаний, и обоснованная оценка результатов измерений оказалась невозможной. Колебания в больших пределах не могли послужить основой для расчета средних значений. Верхний Пограничный источник был обследован Кюле в 1974 г., однако его данные не совпадают ни с одним из полученных нами результатов 1976 г. Вычисленные значения возраста колеблются в пределах от $3 \cdot 10^4$ до $20 \cdot 10^4$ лет и с оговорками относятся к плейстоцену. По данным измерения содержаний трития (42 Т. Е. в 1973 г.) воды содержат значительную долю молодых вод. Из этих результатов особенно ясно, какое значительное влияние на содержания редких газов имеют условия отбора проб (табл. 15).

5.3. Воды медистых сланцев. Современные основные районы разработки медистых сланцев — Мансфельдская и Зангерхаузенская синклинали — отделены друг от друга Хорнбургской герцинской антиклиналью северо-западного простирания. Шахта, из которой были отобраны пробы воды, находится в Зангерхаузенской синклинали. Ее северо-восточной границей является линия выхода пород красного лежа (нижняя пермь) Хорнбургской антиклинали, а северной границей — подножие южного склона Гарца. На западе и юго-западе граница образована северо-восточным краем Гермундурского массива, здесь

граница отчетливо заметна в двух поднятиях этого массива — на Киффхойзерской возвышенности и Боттендорфской горной гряде [33].

Соленосная толща Верра цехштейна в Мансфельдской и Зангерхаузенской мульдах представлена относительно однотипно. Преобладает следующий разрез [33]:

Пласт	Индекс	Мощность, м
Верхний ангидрит Верра	A 1	20—30
Древняя каменная соль	Na 1	0—12
Нижний ангидрит Верра	A 1	25—30
Цехштейновый известняк и медистый сланец	Ca 1, T 1	3—6
Цехштейновый конгломерат	S 1	1—3

Медистый сланец имеет мощность около 24 см. Исследуемая вода поступает из разведочной скважины. В ангидритах Верра ствол скважины проходит вблизи разлома, по которому вода может подниматься из более глубоких пластов (нижняя пермь?).

В Зангерхаузенской мульде имеется несколько горизонтов, содержащих подземные воды и рассолы [33]: 1) пресные воды средней части толщи пестроцветного песчаника нижнего триаса — близкий к поверхности водоносный комплекс; 2) пресные воды нижней части той же толщи — водоносный комплекс, состоящий из 40 горизонтов в маломощных пластах песчаников; 3) хлоридные натриевые рассолы в переходных слоях песчаников от нижнего триаса к цехштейну и собственно в породах цехштейна. Связь этих водоносных комплексов и горизонтов осуществляется только по зонам тектонических нарушений, а севернее территории города Зангерхаузена — по провалам пластов горных пород, образовавшимся вследствие выщелачивания каменной соли. Соляная шахта Зангерхаузенской мульды расположена в гидрогеологической зоне, в которой залежи древней каменной соли (Na1) полностью выщелочены или встречаются только в виде останцов после выщелачивания [34].

Исследования Юнга (см. [27]) показали, что притоки вод могут происходить как из открытой, так и из замкнутой системы соляных залежей. Обе системы характеризуются различными содержаниями элементов и соединений. Соленые воды замкнутой системы поступают главным образом из пород, подстилающих медистые сланцы. Дебиты отдельных водопри-

токов менее 25 л/мин и, как правило, быстро иссякают, поэтому они не опасны. Воды открытой системы составляют 99% всех вод и различаются по минерализации на пресные и соленые, причем большая часть их относится к соленым.

Притоки вод встречаются главным образом в пунктах пересечения нарушений северо-западного (герцинских) и северо-восточного (характерно для Рудных гор) простираний в краевой части распространения цехштейновой соли Na 2 (табл. 10), а также на окраинах внутренних горстовых поднятий, сложен-

Таблица 16

Содержания редких газов (в 10^{-8} см³ газа/см³ Н₂О)
в рудничных водах медистых сланцев (1975 г.)

	Проба 1	Проба 2	Проба 3
⁴ He	350,00	110,00	206,00
²⁰ Ne	—	—	—
²¹ Ne	—	—	—
²² Ne	—	—	—
³⁶ Ar	6,38	—	—
³⁸ Ar	0,97	—	—
⁴⁰ Ar	2260,00	—	—
Ar _{общ}	2267,35	—	—
Ar _{рад}	362,78	—	—
Ar _{возд}	1904,57	—	—
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	354,23	—	—
³⁶ Ar/ ³⁸ Ar	6,58	—	—
⁴⁰ Ar/ ³⁸ Ar	2329,69	—	—
⁴ He/ ²⁰ Ne	—	—	—
⁴ He/Ne _{общ}	—	—	—
⁴ He/Ar _{возд}	0,1838	—	—
⁴ He/Ar _{рад}	0,964	—	—
⁴⁰ Ar _{рад} /Ar _{возд}	0,190	—	—
$t = 5,9 \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ne}_{\text{общ}}} \cdot 10^4 \text{ лет}$	—	—	—
$t = 115 \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{возд}}} \cdot 10^6 \text{ лет [7]}$	21,14 · 10 ⁶	—	—
$t = K \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{общ}}} \text{ лет [9]}$	4,88 · 10 ⁶	—	—

ных породами цехштейнового возраста. Обычно в соленосных залежах наибольшая угроза прорыва вод существует на контактах с каменной солью. Это необходимо учитывать при разработках как медистых сланцев, так и калийных пластов.

При пробоотборе исследуемого притока воды имел место контакт с воздухом в течение 5–10 с стояния воды в ведре. Вода содержала большое количество CO_2 , бурное выделение которой приводило к потере He. Во время отбора пробы приток воды составлял 5–6 л/мин, а первоначально 10 л/мин.

Трудно сделать всесторонне обоснованный вывод по данным лишь одной полностью измеренной пробы и двух проб, в которых был определен только He (табл. 16). Недостаточно ясно, почему содержание He в пробах так мало (настолько мало, что он не поддается определению). Несмотря на плохие условия пробоотбора, измерения и расчеты позволили установить очень большой кажущийся возраст вод, 21 млн. лет (нижний миоцен). Следовательно, истинный возраст еще больше. Основываясь на данных о возрасте и о химическом составе, а также на том, что приток воды снижается, можно с уверенностью сказать, что она происходит из закрытой системы. В какой степени существует влияние со стороны молодых поверхностных вод, можно было бы установить посредством исследования содержаний трития.

5.4. Воды угольных месторождений. 5.4.1. Каменноугольное месторождение Цвиккау. Каменноугольный бассейн Цвиккау в геолого-структурном отношении приурочен к трогообразной впадине района Цвиккау – Эльсниц, которая является частью передового прогиба Рудных гор. Фундамент впадины, заполненной молассовой толщей, сложен претерпевшими судетскую складчатость древнепалеозойскими сланцевыми породами, граувакками, песчаниками и диабазовыми туфами. На фундаменте с угловым или тектоническим несогласием залегает толща песчаников, конгломератов, глинистых сланцев и местами мелафиров с максимальной мощностью 300 м, относящаяся по возрасту к верхнему карбону (вестфальский ярус, пачка D). Далее следует толща красного лежня (нижняя пермь) с максимальной мощностью 1100 м, которая почти во всем прогибе обнажается на поверхности и значительно обводнена [20]. Для района характерна германотипная тектоника, выраженная в развитии складок и сбросов главным образом герцинских направлений.

Были опробованы водопритоки шахты Фридрих-Николай,

являющейся водосборной для всего рудника — народного предприятия «Каменноугольные разработки им. Мартина Хоопа», Цвиккау. К шахте Фридрих-Николай ближе всего расположен крупный Оберхондорфский сброс, простирающийся с северо-запада на юго-восток и представляющий собой продолжение Эйзенбергского разлома и нарушения Финне.

Встречающиеся в районе Цвиккау соленые источники питаются трещинными водами пород верхнего карбона и нижней части красного лежня (Хертендорфские и Планицкие слои). Воды, откачиваемые из шахты Фридрих-Николай, представляют собой смешанные воды всего рудника Цвиккау. В тех частях Цвиккауского бассейна, где верхний карбон выходит на поверхность, поверхностные воды, вероятно, инфильтруются в горные породы; так перемешиваются древние рассолы и молодые инфильтрационные воды. Взаимосвязь древних подземных вод, дренируемых шахтами, и поверхностных вод особенно отчетливо проявилась при паводке 1954 г., который привел сразу же к увеличению притока воды в шахты, и особенно из тех слоев, которые залегают ближе всего к породам карбона, слагающим местную область водосбора [51].

Условия формирования химического состава этих вод еще не имеют однозначного объяснения. Блюхер (1967) считает причиной засоления рудничных вод хлоридсодержащие воды нижней части толщи красного лежня, которые через каменноугольные выработки могут попадать в рудник. По данным [51] приблизительного определения количества солей, которые были вынесены водой с начала разработок угля, т.е. за 50—60 лет, здесь можно ожидать наличия крупного соляного месторождения. Однако подобное предположение не обосновано генетически, так как для Рудногорского прогиба характерны преимущественно континентальные условия развития. Шребер [51] установил совпадение содержаний элементов и их распределения в водах и в рассолах Тюрингского бассейна. Отсюда он делает вывод, что рассолы, весьма вероятно, происходят из Тюрингского бассейна и мигрируют по вытянутым в герцинском направлении зонам нарушений. Рассолы поднимаются к поверхности под действием сложных гидравлических процессов, либо непосредственно вскрываются горнотехническими работами. Аналогичные перемещения рассолов в Рейнских Сланцевых горах и Саарской области он рассматривает как дальнейшее подтверждение возможности такого представления (ср. также [22]).

Изложенное мнение [51] критически разобрано в работе

[31]. Исходя из средних содержаний солей и количества откачиваемой воды, можно подсчитать, что ежегодно из шахт извлекается $3 \cdot 10^4$ т соли. Нарушение Финне от окраины Гермундурского массива продолжается именно до района Цвиккау. Однако ближайшие месторождения соли на возвышенности Лангенберг близ города Гера слишком малы, а месторождение Бад-Зульца очень отдалено (75 км). Таким образом, содержание солей в водах района Цвиккау вряд ли следует

Таблица 17

Содержания редких газов (в 10^{-8} см³ газа/см³ Н₂О) в рудничных водах шахты Фридрих-Николай, Цвиккау (1976 г.)

	Номера пунктов опробования		
	3	2	1
⁴ He	109,60	191,10	96,80
²⁰ Ne	299,00	149,00	269,80
²¹ Ne	1,00	0,40	0,90
²² Ne	29,20	14,60	26,40
³⁶ Ar	—	—	—
³⁸ Ar	—	—	—
⁴⁰ Ar	—	—	—
Ar _{общ}	—	—	—
Ar _{рад}	—	—	—
Ar _{возд}	—	—	—
²⁰ Ne/ ²² Ne	10,24	10,27	10,21
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	—	—	—
³⁶ Ar/ ³⁸ Ar	—	—	—
⁴⁰ Ar/ ³⁸ Ar	—	—	—
⁴ He/ ²⁰ Ne	0,37	1,29	0,35
⁴ He/Ne _{общ}	0,33	1,17	0,32
⁴ He/Ar _{возд}	—	—	—
⁴ He/Ar _{рад}	—	—	—
⁴⁰ Ar _{рад} / ⁴⁰ Ar _{возд}	—	—	—
$t = 5,9 \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ne}_{\text{общ}}} \cdot 10^4$ лет	$1,96 \cdot 10^4$	$6,91 \cdot 10^4$	$1,89 \cdot 10^4$
$t = 115 \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{возд}}} \cdot 10^6$ лет [7]	—	—	—
$t = K \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{общ}}}$ лет [9]	—	—	—

связывать с цехштейновыми рассолами. Хоппе предполагает, что в данном случае речь может идти о более глубоких водах с соответствующими высокими содержаниями Cl^- и частично Na^+ (ср. также [46]).

В шахте Фридрих-Николай пробы для анализа редких газов были отобраны в трех местах: 1) в турбулентном водопритоке на горизонте II, в условиях контакта с воздухом; 2) в водопритоке на том же горизонте (пласт Веттерберг), без контакта с воздухом; 3) в капееже невысоко над подошвой выработки на том же горизонте (уступ в кровле пласта Веттерберг), в условиях контакта с воздухом при отборе проб.

Содержания Ne в водах измеряемых проб лежат выше значений для воздухомонасыщенных вод (более $20 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ Ne/см}^3 \text{ H}_2\text{O}$), т.е. указывают на загрязнение проб воздухом в процессе отбора и недостаточное разрежение при длительном хранении вакуумированных пробоотборных бутылок (табл. 17). Впервые два из этих водопритоков, второй и третий, были обследованы в 1974 и 1975 гг., и были получены реальные содержания Ne. С 1974 г. содержания Ne падают, и соответственно непрерывно снижается кажущийся возраст. Этот факт и измеренные содержания трития (в пределах от 47 ± 15 до 75 ± 15 Т. Е.) однозначно указывают на постоянный приток поверхностных вод в разработки. Древние рассолы постоянно смешиваются с поверхностными водами, и при определениях получается соответствующий этому смешанный возраст.

Кажущийся возраст смешанной воды составил в 1976 г. при хороших условиях отбора проб величину, лежащую у границы точности метода, т.е. около $7 \cdot 10^4$ лет по Ne-Ne-методу. Так как в этом году отмечено слишком высокое содержание Ne, смешанный возраст получился слишком низким. Определение возраста по Ag из-за расстройтва измерительного прибора оказалось невозможным.

В водопритоке горизонта II (пласт Веттерберг) при очень хороших условиях отбора проб были определены, как показано ниже, содержание Ne и возраст рассола. В основу расчета положена общая формула смешения (16), отнесенная к данным условиям:

$$C_{\text{смеш Ne}} = (1 - \alpha) C_{\text{древ Ne}} + \alpha C_{\text{мол Ne}}$$

где $C_{\text{смеш Ne}}$ — концентрация Ne в смешанной воде, равная $191,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ Ne/см}^3 \text{ H}_2\text{O}$; $C_{\text{древ Ne}}$ — концентрация Ne в древней воде (искомая); $C_{\text{мол Ne}}$ — концентрация Ne в поверхностной

воде; α — степень разбавления, определяемая по формулам:

$$\alpha_1 = \frac{C_T}{100 \text{ Т. Е.}};$$

$$\alpha_2 = \frac{C_{^{14}\text{C}}}{85\%_{\text{соврем}}},$$

где C_T — концентрация трития в смешанной воде, равная 75 ± 15 Т. Е.; $C_{^{14}\text{C}}$ — концентрация ^{14}C в смешанной воде, равная $37\%_{\text{соврем}}$, т. е. 37% концентрации ^{14}C в современной воде.

Фактор $\alpha C_{\text{мол. Не}}$ пренебрежимо мал, и упрощенная формула (16) имеет вид

$$C_{\text{смеш Не}} = (1 - \alpha) C_{\text{древ Не}}.$$

Отсюда получается формула для определения концентрации Не в древней воде

$$C_{\text{древ Не}} = \frac{C_{\text{смеш Не}}}{1 - \alpha}.$$

По этой формуле при подстановке значений Т получают содержание Не в древней воде, равное $765 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ Не/см}^3 \text{ Н}_2\text{О}$. Истинное значение Не еще больше, что подтверждено содержанием ^{14}C , которое в 1975 г. составило $37\%_{\text{соврем}}$. Поэтому в смешанной воде содержится еще одна доля воды, кажущийся возраст которой составляет от 5 до 8 тыс. лет. При дополнительной подстановке содержания ^{14}C (для $C_{\text{смеш Не}}$ в формуле подставляется значение содержания Не $765 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ Не/см}^3 \text{ Н}_2\text{О}$) вычисленное содержание Не в древнем рассоле составляет $1318 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ Не/см}^3 \text{ Н}_2\text{О}$. Следовательно, смешанная вода состоит из: а) 25% (α_1) воды, которая имеет возраст моложе 50 лет по данным о концентрациях трития; б) $\sim 60\%$ (α_2) воды с возрастом 5–8 тыс. лет по данным о концентрациях ^{14}C и в) $\sim 15\%$ воды древнее 70 тыс. лет по данным о концентрациях Не.

Так как в 1976 г. содержания Не не являлись представительными вследствие загрязнения проб воздухом, для определения возраста древнего рассола использовано среднее значение из определений 1974 и 1975 гг. ($11 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ Не/см}^3 \text{ Н}_2\text{О}$). Полученный Не-Не-методом возраст этого рассола составляет около 7 млн. лет (плиоцен). Более вероятно, что здесь речь идет о плиоценовой инфильтрационной воде, которая в современную эпоху представляет собой глубокую засоленную подземную воду. Это значение возраста не подтверждает пред-

положения о поступлении в район Цвиккау рассолов из цехштейновых [51] или нижнепермских пород [46] и поддерживает мнение Хоппе [31].

5.4.2. *Буроугольное месторождение.* В одном из буроугольных карьеров в 1975 г. произошел прорыв подземных вод из подстилающих пород. Карьером вскрыты семь водоносных горизонтов, воды шести из горизонтов сдrenированы. Вслед-

Таблица 18

Средние содержания редких газов (в 10^{-8} см³/см³ Н₂О) в водах буроугольного карьера (1975 г.)

	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Среднее значение
⁴ He	22,20	15,70	45,80	27,90
²⁰ Ne	14,40	14,00	78,50	35,60
²¹ Ne	0,04	0,03	0,24	0,10
²² Ne	1,50	1,35	8,09	3,64
³⁶ Ar	—	91,40	163,30	127,35
³⁸ Ar	—	17,96	35,40	26,68
⁴⁰ Ar	—	25 600,00	48 000,00	36 800,00
Ar _{общ}	—	25 709,36	48 198,70	36 954,03
Ar _{рал}	—	—	—	—
Ar _{возд}	—	25 709,36	48 198,70	36 954,03
²⁰ Ne/ ²² Ne	9,60	10,37	9,72	9,87
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	—	280,20	294,10	287,10
³⁶ Ar/ ³⁸ Ar	—	6,15	5,57	5,86
⁴⁰ Ar/ ³⁸ Ar	—	1 721,90	1 638,90	1 680,40
⁴ He/ ²⁰ Ne	1,54	1,12	0,58	1,08
⁴ He/Ne _{общ}	1,39	1,02	0,52	0,98
⁴ He/Ar _{возд}	—	0,00061	0,00095	0,00078
⁴ He/Ar _{рал}	—	—	—	—
⁴⁰ Ar _{рал} /Ar _{возд}	—	—	—	—
$t = 5,9 \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ne}_{\text{общ}}} \cdot 10^4$ лет	$8,2 \cdot 10^4$	$6,08 \cdot 10^4$	$3,07 \cdot 10^4$	$5,78 \cdot 10^4$
$t = 115 \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{возд}}} \cdot 10^6$ лет [7]	—	$7,01 \cdot 10^4$	$10,92 \cdot 10^4$	$8,96 \cdot 10^4$
$t = K \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{общ}}} \cdot \text{лет}$ [9]	—	$3,35 \cdot 10^4$	$5,22 \cdot 10^4$	$4,29 \cdot 10^4$

ствии возникшей таким образом разгрузки пластов и давления на них отвалов седьмой водоносный горизонт был прорван и на поверхность были вынесены массы вод и осадочных илов.

В 1975 г. из этого горизонта были отобраны пробы воды, обследованные на содержание редких газов (табл. 18). Об условиях отбора проб никаких данных нет. При оценке результатов следует иметь в виду, что краник пробоотборной бутылки для пробы 2 был неплотным и He мог улетучиваться. Содержание Ne в пробе 3 явно слишком велико и могло быть вызвано только плохим вакуумом в пробоотборной бутылке.

Таблица 19

Содержания редких газов в поверхностной воде пруда и водопроводной воде города Фрейберга (в 10^{-8} см³ газа/см³ H₂O; 1976 г.)

	Поверхностная вода, среднее из трех замеров	Водопроводная вода, среднее из трех замеров
⁴ He	3,29	3,87
²⁰ Ne	4,55	7,43
²¹ Ne	—	0,02
²² Ne	0,42	0,71
³⁶ Ar	18,11	41,10
³⁸ Ar	3,65	7,93
⁴⁰ Ar	5456,57	12912,06
Ar _{общ}	5478,34	12961,09
Ar _{рад}	102,55	764,31
Ar _{возд}	5375,79	12196,77
²⁰ Ne/ ²² Ne	10,73	10,51
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	301,19	310,72
³⁶ Ar/ ³⁸ Ar	4,96	5,20
⁴⁰ Ar/ ³⁸ Ar	1493,67	1633,29
⁴ He/ ²⁰ Ne	0,73	0,52
⁴ He/Ne _{общ}	0,66	0,47
⁴ He/Ar _{возд}	0,00057	0,0003
⁴ He/Ar _{рад}	0,050	0,030
⁴⁰ Ar _{рад} /Ar _{возд}	0,19	0,062
$t = 5,9 \cdot \frac{He}{Ne_{общ}} \cdot 10^4$ лет	$3,91 \cdot 10^4$	$2,77 \cdot 10^4$
$t = 115 \cdot \frac{He}{Ar_{возд}} \cdot 10^6$ лет [7]	$6,55 \cdot 10^4$	$3,65 \cdot 10^4$

На основе этого можно считать наиболее вероятным возраст, определенный He-Ar-методом [7] для воды пробы 3, в $10,9 \cdot 10^4$ лет. Следовательно, вода седьмого горизонта может быть с некоторыми допущениями отнесена к плейстоценовому возрасту.

5.5. Поверхностная и водопродная вода. Для сравнения были исследованы пробы водопродной и поверхностной вод. В качестве поверхностной была использована вода Замкового пруда города Фрейберга. Фрейбергская водопродная вода в течение часа перед заполнением пробоотборных бутылок находилась в контакте с воздухом.

Содержания редких газов в поверхностной воде мало отличаются от их содержаний в водопродной воде (табл. 19) и только содержания He и Ne в последней несколько больше. Значения возраста, определенные по концентрации редких газов, практически неустановимы, так как они меньше $7 \cdot 10^4$ лет и предположительно находятся за пределами точности метода, обусловленной его новизной для данных условий.

6. Заключение

Настоящая работа обобщает достижения, полученные за последние годы в области методов исследования и применения изотопов редких газов (He, Ar, Ne) для определения возраста подземных вод не моложе 70 тыс. лет. Эти исследования базируются на опыте советских ученых и систематически развиты дальше. В работе приведены сведения о сложной технике отбора водных проб для определения содержаний изотопов редких газов, методике их измерения и интерпретации результатов. Анализируется вопрос об оценке ошибок измерений, и приведены материалы конкретных исследований изотопов редких газов в природных водах.

Результаты работы, посвященной решению генетических вопросов, могут быть использованы в общей и рудничной гидрогеологии, а также в курортологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГЕРЛИНГ Е. К. и др. О природе изотопов ^{40}Ar в урансодержащих минералах. — Геохимия, 1966, № 12, с. 1413–1430.
2. ГЕРЛИНГ Е. К. и др. Изотопы аргона и гелия в газообразных углеводородах. — Геохимия, 1967, № 5, с. 608–617.
3. ГЕРЛИНГ Е. К. и др. Изотопы ксенона и криптона в некоторых каменных метеоритах. — Геохимия, 1967, № 4, с. 387–398.
4. ГЕРЛИНГ Е. К. и др. Изотопный состав гелия в некоторых горных породах. — Геохимия, 1971, № 10, с. 1209–1217.
5. ГОРБУШИНА Л. В., ТЫМИНСКИЙ В. Г. — Радиоактивные и стабильные изотопы в геологии и гидрогеологии. — М.: Атомиздат, 1974.
6. КАМЕНСКИЙ И. Л. и др. Изотопы гелия в природе. — Геохимия, 1971, № 8, с. 914–933.
7. КОЗЛОВ А. Л. Проблемы геохимии природных газов. — М.: Гостехиздат, 1950.
8. НЕСМЕЛОВА З. Н., СОЛДАТОВА К. С. О природе аргона в углеводородных газах. — Геохимия, 1967, № 4, с. 452–460.
9. ПАВЛОВ А. Н. Об определении возраста подземных вод с помощью гелий-аргонового метода. — Советская геология, 1970, № 10, с. 140–148.
10. ПИННЕКЕР Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского бассейна. — М.: Наука, 1966.
11. ПИННЕКЕР Е. В. Значение изотопных определений при изучении месторождений подземных вод. — Л.: Недра, 1974.
12. САВЧЕНКО В. П. К вопросу о геохимии гелия. — В кн.: Природные газы. Л. — М., ОНТИ, 1935, сб. 9.
13. СОКОЛОВ В. А. Геохимия газов земной коры и атмосферы. — М.: Недра, 1966.
14. ШУКОЛЮКОВ Ю. А. и др. Изотопы криптона в радиоактивных минералах. — Геохимия, 1965, № 9, с. 1076–1084.
15. ШУКОЛЮКОВ Ю. А. и др. Изучение кинетики разделения изотопов аргона в уранините в связи с проблемой генезиса ^{38}Ar . — Геохимия, 1966, № 8, с. 923–935.

16. ШУКОЛЮКОВ Ю. А. и др. Изотопы неона в естественных газах. — Геохимия, 1973, № 4, с. 475—481.
17. ЯКУЦЕНИ В. П. Геология гелия. — Л.: Наука, ЛО, 1968.
18. BENNETT, G. A., u. MANUEL, O. K.: Xenon in natural. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, S. 593—610, 1970.
19. BIERI, R. H., u. KOIDE, M.: Dissolved noble gases in the East Equatorial an Southeast Pacific. *J. Geophys. Res.*, 77, 1972.
20. BLÜHER, H. J.: Zur Hydrogeologie des Obercarbons und Rotliegenden im westlichen Erzgebirgischen Becken. *Geologie* 9, 8, 909—929, Berlin, 1960.
21. BROECKER, W. S., u. a.: Rates of vertical eddy diffusion near the ocean floor based an measurments of the distribution of Excess ²²²Rn-Earth Planet. *Sci. Letters*, 5, S. 101—105, 1968.
22. CARLÉ, W.: Rezente und fossile Mineral- und Thermalwässer im Oberrheintalgraben und seiner weiteren Umgebung. *Jb. Mitt. Oberrhein. Geol. Verein.*, Stuttgart, 1958.
23. CARLÉ, W.: Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa. *Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.*, Stuttgart, 1975.
24. CLARKE, W. B., u. KUGLER, G.: Dissolved helium in groundwater: a possible method for uranium and thorium prospecting. *Economic Geology*, 68, 2, S. 243—251, 1973.
25. FRÖHLICH, K., JORDAN, H., HERBERT, D.: Radioaktive Umweltisotope in der Hydrogeologie. Ein Beitrag zur Isotopenhydrologie. *Freiberger Forsch.-H.*, C 330, 1—92, Leipzig, 1977.
26. FUNKHOUSER, I. G., u. a.: Excess Argon in Deep-sea rocks. *Earth Planet Sci. Letters*, 5, S. 95—100, 1968.
27. GIMM, W. (Herausg.): Kali- und Steinsalzbergbau, Bd. 1, VEB Deutscher Verlag* für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1968.
28. HARVEY, B. Q.: Kernphysik und Kernchemie. Eine Einführung. *Karl Thiemig*, München, 1966.
29. HOPPE, W.: Die Kali- und Steinsalzlagerstätten des Zechsteins der DDR, Teil 1: Das Werra-Kaligebiet. *Freiberger Forsch.-H.*, C 97/1, Akademie-Verlag, Berlin, 1960.
30. HOPPE, W.: Mineral- und Heilwässer Thüringens (Geologie, Chemie, Geschichte, Nutzung). *Geologie* 21, Beih. 75, Akademie-Verlag, Berlin, 1972.
31. HOPPE, W.: Zur Frage der Herkunft des Kochsalzgehaltes der Mineralwässer im ostthüringisch-vogtländischen Schiefergebirge und der angrenzenden Gebiete. *Geologie* 21, 2, S. 133—147, Berlin, 1972.
32. JORDAN, H. (Herausg.): Bäderbuch der Deutschen Demokratischen Republik. VEB G. Thieme, Leipzig, 1967.
33. JUNG, W.: Zur Feinstratigraphie der Werraanhydrite (Z1) im Bereich der Sangerhäuser und Mansfelder Mulde. *Beih. Geologie* 24, 1—88, Berlin, 1958.
34. KAUTZSCH, E.: Die sedimentären Erzlagerstätten des unteren Zechsteins. *Freiberger Forsch. H.*, C 44, S. 14—21, Berlin, 1958.

35. KOCKERT, W.: Mögliche Typen der im Salzbergbau der DDR zuzitenden Wässer und Salzlösungen. *Bergakademie* 20, S. 284–287, 1968.
36. Komplexer Störungsnachweis mit geochemischen und geophysikalischen Methoden. *Neue Bergbautechnik* 3, H. 7, S. 482–489.
37. KÜHLE, D.: Methodik der Edelgasuntersuchungen von Wässern. Unveröff. Diplomarbeit, Bergakademie Freiberg, 1974.
38. LÖFFLER, J.: Die Kali- und Steinsalzlagerstätten des Zechsteins in der DDR – Teil III: Sachsen-Anhalt. *Freiberger Forsch.-H. C 97/III*, Berlin, 1962.
39. MAYER, K.: Entstehung, Eigenschaften und Verteilung der Edelgase und ihrer Isotope. Ein Beitrag zur Geochemie der Edelgase. *Schriftenreihe für Geologische Wissenschaften*, Berlin, 1977, Heft 8, S. 1–78.
40. MAZOR, E., u. WASSERBURG, G. I.: Helium, neon, argon, krypton and xenon in gas emanations from Yellowstone and Lassen Volcanic National Parks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, S. 443–454, 1965.
41. MAZOR, E.: Palaeotemperatures and other hydrogeological parameters deduced from noble gases dissolved in groundwater; Jordan Rift Valley, Israel. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, S. 1321–1336, 1972.
42. MAZOR, E., u. FOURNIER, R.: More on noble gases in Yellowstone National Park hot waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, S. 515–526, 1973.
43. MAZOR, E., u. a.: Hot springs in the igneous terrain of Swaziland; Their noble gases, hydrogen, oxygen and carbon isotopes and dissolved ions. *Isotope techniques in groundwater hydrology, Symposium II*, S. 30–39, Vienna, 1974.
44. MUSITSCHENKO, N. J., u. IVANOV, V. V.: Die Heliumaufnahme in oberflächennahen Ablagerungen. *Z. angew. Geol.*, 19, 2, S. 81–86, 1973.
45. OESCHGER, H., u. a.: ^{39}Ar -dating of groundwater. *Isotope techniques in groundwater hydrology, Symposium II*, S. 179–190, Vienna, 1974.
46. PALYS, J.: *Pochodzenie słownych wod w Karbonie...* Warszawa, Wyd. geol. 1971, Inst. geol. Prace, tzn 62.
47. PILOT, J.: Isotopengeochemie-Situation, Konzeption, Entwicklung, Möglichkeiten. *Freib. Forsch.-H. C 255*, 1970.
48. PILOT, J., u. VOGEL, J.: Isotopengeochemische Untersuchungen von Wässern. *Ber. dtsh. Ges. geol. Wiss. A, Geol. Paläont.* 17, 2, S. 133–247, Berlin, 1972.
49. RÖSLER, H. J., u. LANGE, H.: *Geochemische Tabellen*. VEB Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1975, 2. Aufl.
50. SCHÖPE, M.: Edelgasuntersuchungen von Wässern unter besonderer Berücksichtigung der Sicherheit von Grubenbauen. Unveröff. Diplomarbeit, Bergakademie Freiberg, 1976.
51. SCHRÄBER, D.: Zur Kenntnis der Sole im Zwickau-Oelsnitzer Steinkohlenrevier. *Z. Angew. Geol.* 14, 8, 431 bis 439, Berlin, 1968.

52. SCHULZE, H.: Praktische Untersuchungen hydrogeologischer und paläohydrogeologischer Probleme mit der He-Ar-Alterbestimmungsmethode. Unveröff. Diplomarbeit, Bergakademie Freiberg, 1975.
53. SCHWANDT, A.: Beziehungen zwischen untertägigen Salzlösungszuflüssen und Tektonik im Kalibergbau der DDR. Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss. A, Geol.-Paläont. 17, 2, S. 177–190, Berlin, 1972.
54. SEIFERT, A.: Die Untersuchung der He-Ar-Gehalte einschließlich ihrer Isotope zur Klärung paläohydrochemischer Verhältnisse. Unveröff. Diplomarbeit, Bergakademie Freiberg, 1974.
55. SEIFERT, A.: Methodische Beiträge zur He-, Ne-, Ar-Isotopenuntersuchung an Grundwässern. Zeitschr. f. Angew. Geologie 24, H. 2, S. 97–100, Berlin, 1978.
56. TETZLAFF, U., u. a.: Erfahrungen bei der Anwendung der He-Ar-Methode zur Bestimmung des physikalischen Grundwasseralters und zur Klärung praktischer hydrogeologischer Probleme. Z. angew. Geol. 19, S. 142–147, 1973.
57. VOGEL, J.: Klassifikation salinärer Lösungen der Grubenbetriebe des VEB Kali-Kombinat «Werra» Merkers/Rhön. Bergakademie, 21, 12, S. 708–712, 1969.
58. ZARTMANN, N. R. E., u. a.: Helium, argon and carbon in some natural gases. J. Geophys. Res., 66, S. 227–306, 1961.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Введение	8
1. Геохимическая характеристика редких газов	9
2. Применение изотопов редких газов в гидрогеологии	17
3. Новые результаты определения возраста вод по изотопам редких газов	20
4. Методы отбора проб и измерений	29
5. Примеры исследований редких газов в природных водах	47
6. Заключение	71
Список литературы	72

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Х. Йордан, И. Пилот, М. Шёне, Х. Шульце

ИЗОТОПЫ РЕДКИХ ГАЗОВ В ГИДРОГЕОЛОГИИ

Старший научный редактор В. С. Краснова
Младший научный редактор Т. С. Егорова
Художник В. П. Груздев
Художественный редактор А. В. Проценко
Технический редактор Н. И. Манохина
Корректор К. Л. Воляницкая

ИБ № 3199

Сдано в набор 04.01.82.
Подписано к печати 15.06.82.
Формат 84 × 108¹/₃₂.
Бумага офсетная № 2.
Гарнитура таймс. Печать офсетная. Объем 1,25 бум. л.
Усл. печ. л. 4,20. Усл. кр.-отт. 4,45.
Уч.-изд. л. 3,91. Изд. № 5/2080.
Тираж 1200 экз. Зак. 733. Цена 65 коп.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
129820, Москва, И-110, ГСП
1-й Рижский пер., 2.

Тульская типография Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной
торговли. г. Тула, проспект Ленина, 109.

Издательство «Мир»
готовит к выпуску в 1983 г.

Хёфе И. Геохимия стабильных изотопов.
(Hoefs J. Stable isotope geochemistry). Пер. с англ.,
14 л. 2 р. 40 к.

Обобщение многочисленных современных данных о распределении стабильных изотопов основных химических элементов в различных типах горных пород, руд, метеоритов, подземных вод и других природных образований. В отечественной литературе подобных книг не имеется.

Для геологов и геохимиков. Может использоваться как учебное пособие аспирантами и студентами геологических и географических специальностей.

Магазин № 5 «Техническая книга»

имеет в продаже и высылает
наложенным платежом следующие книги
издательства «Мир» по геологии:

Гринсмит Дж. Петрология осадочных пород. 1981 г.
2 р. 70 к.

Заруба К., Менцл В. Инженерная геология. 1979 г.
4 р. 40 к.

Мейсон Р. Петрология метаморфических пород.
1981 г. 2 р. 90 к.

Штах Э., Маковски М.-Т., Тейхмюллер М. и др.
Петрология углей. 1978 г. 5 р. 90 к.

Электронная микроскопия в минералогии. Под ред.
Г.-Р. Венка. (Серия Науки о Земле) 1979 г. 6 р. 70 к.

Адрес магазина № 5 «Техническая книга»:

• 191040, Ленинград, Пушкинская ул., д. 2.

65 к

5351