



УДК 556.3:546.02

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННО МЕТАМОРФИЗОВАННЫХ ВОДАХ

В.Л.Бочаров, Ю.М.Зинюков

Воронежский государственный университет

Получены новые данные по соотношению тяжелых и легких изотопов серы сульфатов и углерода гидрокарбонатов в природных и техногенно метаморфизованных грунтовых водах района ОАО "Минеральные удобрения". Установлено, что изотопный состав серы в преобразованных водах подвержен значительной вариации нежели изотопный состав углерода. Однозначно фиксируется зависимость между абсолютными содержаниями сульфат-иона и отношениями $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, подтверждающая влияние техногенной метаморфизации на соотношение стабильных изотопов.

К изотопам принадлежат атомы, ядра которых содержат одинаковое число протонов, но разное – нейтронов. Изотопы подразделяются на стабильные и радиоактивные (радионуклиды). Последние, в свою очередь, делятся на естественные и искусственные, возникающие вследствие испытаний ядерного оружия и аварий на атомных энергетических объектах.

В природе известно около 300 стабильных изотопов [1,2]. Понятие "стабильный изотоп" является в некоторой степени относительным, так как существование ядер атомов определяется периодом полураспада наиболее долгоживущих изотопов, зафиксировать который в течение геологической истории не представляется возможным. Только двадцать один химический элемент периодической системы имеет по одному изотопу, все остальные являются смесями, состоящими из двух и более изотопов. Как правило, один из изотопов является наиболее распространенным, все остальные присутствуют в подчиненных количествах.

Стабильность изотопов определяется двумя основными правилами [2,4]. Первое правило – правило симметрии – свидетельствует о том, что в стабильных изотопах с низким зарядом число протонов приблизительно равно числу нейтронов и отношение этих элементарных частиц равно или приближается к единице. Второе правило – правило Оддо-Гаркинса – утверждает, что изотопы с четным числом протонов наиболее распространены в природе, чем изотопы с нечетным их количеством. Отсюда следует, что в природе преобладают изотопы с четным числом протонов и нейтронов (тип четный-четный).

По причине различий в физико-химических свойствах стабильных изотопов в природных условиях происходит их фракционирование, то есть распределение между двумя фракциями вещества с разными изотопными соотношениями. Выделяются два вида процессов, приводящих к функционированию изотопов: реакции ионного обмена и кинетические процессы, зависящие от различий в скоростях реакций изотопных молекул [1,5].

Изотопный обмен объединяет процессы, не сопровождающиеся изменением концентраций реагирующих веществ. Однако в них происходит перераспределение изотопов между различными химическими соединениями. Реакции изотопного обмена являются частным случаем закона действующих масс, математическим выражением которого является константа равновесия

$$K = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^a / \left(\frac{B_2}{B_1} \right)^b,$$

где индексы 1 и 2 указывают на содержание в веществах А и В легких или тяжелых изотопов, а параметры а и в соответствуют молярным количествам химических соединений.

Кинетические эффекты являются следствием разной скорости реакций различных изотопных соединений. Установлено, что функционирование изотопов в ходе однонаправленной реакции связано с преимущественным накоплением легких изотопов в продуктах реакции [1]. Для двух изотопных реакций $A_1 \xrightarrow{K_1} B_1$ и $A_2 \xrightarrow{K_2} B_2$ отношение констант скоростей для реагирующих веществ с легким и тяжелым изотопами

$$\frac{K_1}{K_2} = \left[\frac{Q(A_2)}{Q(A_1)} + \frac{Q(A_2^*)}{Q(A_1^*)} \right] \cdot \frac{V_1}{V_2},$$

как и в условиях закона действующих масс, можно выразить через отношения статистических сумм для двух реагирующих изотопных разновидностей А и двух изотопных разновидностей переходного комплекса А*. Коэффициент Q отражает энергетическое состояние веществ, коэффициент V₁/V₂ представляет собой отношение масс двух изотопных разновидностей. Очевидно, что определение констант скоростей изотопных реакций сходно с определением константы равновесия. Некоторые отклонения возможны вследствие трудности определения структуры переходного комплекса, возникающего в ходе кинетического эффекта на пути от реагентов к продуктам реакции.

При измерении распространенности стабильных изотопов используется масс-спектрометрическое разделение атомов и молекул по их массам в магнитном и электрическом полях. В масс-спектрометре имеется четыре функциональных блока: блок ввода анализируемой пробы, ионный источник, камера анализатора, коллектор ионов [1,2]. В настоящее время масс-спектрографы полностью автоматизированы и снабжены компьютерами, что позволило улучшить воспроизводимость данных изотопного анализа. При небольшом различии в изотопном составе общая инструментальная ошибка масс-спектрометрических определений не превышает 2 % от измеряемой величины δ (установленное отличие изотопного отношения испытуемого образца от стандарта) для таких химических элементов как кислород, углерод, сера, азот. Это отличие определяется как

$$\delta (B \text{ ‰}) = \frac{R_{\text{образца}} - R_{\text{стандарта}}}{R_{\text{стандарта}}} \cdot 1000,$$

где R – изотопное отношение. Если А-стандарт и δА > δВ, то из этого следует, что А тяжелее В. Приняты следующие стандарты, используемые при изотопном анализе: для углерода – белемнит из формации Пи-Ди мелового возраста, Южная Каролина, США (PDB); для кислорода – стандартная океаническая вода (SMOW), для серы – троилит (FeS) из железного метеорита каньона Дьябло, США (CD). При изучении изотопного состава азота используется в качестве стандарта атмосферный азот.

Общие закономерности геохимии стабильных изотопов, равно как и изотопные свойства наиболее распространенных химических элементов и их вариации в природе достаточно хорошо изучены [1-4,7]. Установлено, что фракционирование наиболее характерно для изотопов, имеющих большую относительную разницу масс, то есть для изотопов легких элементов с порядковыми номерами до 40. Кинетическими эффектами объясняются вариации изотопов в биологических системах: легкий изотоп обычно концентрируется в продуктах биологических реакций. В процессе кристаллизации тяжелые

изотопы обычно накапливаются в твердой фазе, обладающей более высокими геоэнергетическими параметрами.

Из объектов гидросферы грунтовые воды изучены в наименьшей степени. Имеющиеся литературные данные касаются в основном анализа вариаций изотопов кислорода [6,7]. Данные изотопной гидрогеохимии, полученные для гумидных областей, свидетельствуют о сходном изотопном составе кислорода в грунтовых водах и осадках областей питания этих водоносных горизонтов. В условиях аридного климата это сходство нарушается из-за активно протекающих процессов испарения и транспирации как до, так и во время водосбора. Имеют значение при этом такие природные гидрогеологические процессы как обменные реакции воды с геологическими отложениями различного литологического состава.

К сожалению, в литературе имеется мало сведений об изменениях изотопных соотношений химических элементов в грунтовых водах при их техногенной метаморфизации [1,6]. Полученные нами ранее данные по соотношению изотопов сульфатной серы, гидрокарбонатного углерода и нитратного азота свидетельствуют о наличии определенной корреляции между абсолютными содержаниями этих макроанионов и соотношениями легких и тяжелых изотопов [8,9]. Дополнительные исследования, проведенные нами на новых образцах, подтверждают эту зависимость, наиболее отчетливо проявленную для серы сульфат-иона. Изучались природные и техногенно преобразованные грунтовые воды района ОАО "Минеральные удобрения" (г. Россошь).

ОАО "Минудобрения" – крупнейшее предприятие по производству минеральных азотных и комплексных удобрений в ЦЧО. Промышленная площадка предприятия расположена на второй надпойменной террасе р. Черная Калитва. Верхняя часть геологического разреза представлена четвертичными аллювиальными отложениями мощностью 15-30 м и залегающей непосредственно под ними толщей верхнемеловых пород, представленных трещиноватыми мелями. Основными водоносными горизонтами, испытывающими техногенную нагрузку, соответственно являются: залегающий первым от поверхности аллювиальный верхнечетвертичный водоносный горизонт и гидравлически с ним взаимосвязанный верхнемеловой коньяктуронский водоносный горизонт. Глубина залегания подземных вод изменяется от 1,5 до 12 м. Воды обоих горизонтов безнапорные, по своему химическому составу довольно пестрые, что зависит от размещения производственных и внепроизводственных сооружений предприятия. Величина минерализации вод изменяется от 0,2 до 12 г/дм³. В целом преобладают гидротехнические типы, основными типобразующими ионами в которых являются сульфаты, хлор, азоты, натрий, генезис которых оценивается как техногенный. Подземные воды пе-

Таблица 1

Содержание макроанионов в подземных водах четвертичного горизонта

№№ п/п	Номера пунктов наблюдения	Место отбора проб	Содержание макроанионов, мг/дм ³				Минерализация г/дм ³
			SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl	NO ₃ ⁻	
1	4046	колодец с. Морозовка	320	560	235	555	2,4
2	708	- " -	520	325	390	405	2,60
3	4035	колодец с. Евстратовка	310	360	211	560	1,80
4	5015	колодец х. Пинчук	650	610	325	350	2,58
5	5011	- " -	705	590	355	380	2,65
6	525	колодец х. Лиман	220	355	330	450	1,46

Таблица 2

Содержание макроанионов в подземных водах мелового горизонта

№№ п/п	Номера пунктов наблюдения	Место отбора проб	Содержание макроанионов, мг/дм ³				Минерализация г/дм ³
			SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl	NO ₃ ⁻	
1	скв. 1	водозабор предприятия	120	235	430	48	0,80
2	скв. 3	- " -	332	410	320	230	1,60
3	скв. 25	набл. скв. промплощадки	150	195	380	14	0,90
4	скв. 25 ^a	набл. скв. промплощадки	104	183	33	4	0,39
5	скв. 21	набл. скв. промплощадки	145	334	260	328	1,20

Примечание к табл. 1,2. Химические анализы подземных вод выполнены в гидрогеохимической лаборатории кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и геоэкологии Воронежского университета

риферийной части промышленной зоны отличаются возрастанием роли гидрокарбонат-иона в типобразующей гидрогеохимической ассоциации. В таблицах 1 и 2 приведены средние содержания макроанионов в подземных водах четвертичного и мелового водоносных горизонтов промышленной зоны и территории окрестных населенных пунктов — Морозовка, Евстратовка, Пинчук, Лиман.

Сера присутствует в подземных и поверхностных водах, главным образом, в виде сульфат-иона. Широкие вариации в изотопном составе серы контролируются тремя типами процессов [6]:

- 1) бактериальной редукцией сульфата до "легкого";
- 2) химическими обменными реакциями между сульфатами, имеющими определенные отношения ³⁴S/¹²S;
- 3) вовлечением техногенной серы в водные потоки.

Редукция сульфата до сульфида в зависимости от условий окружающей среды может протекать по двум моделям:

1) в застойной воде в бескислородной обстановке сульфатредуцирующие бактерии способны развиваться до тех пор, пока окружающая обстановка из-за повышения концентрации H₂S перестанет быть благоприятной для редуцирования; при этом H₂S сильно обогащается изотопом легкой серы ³²S, а сульфат-ион практически не меняет первоначальный изотопный состав;

2) при непрерывном удалении H₂S из воды в остаточном сульфате значения $\delta^{34}\text{S}$ возрастают по мере снижения его концентрации. Кроме этого, к числу природных факторов, влияющих на вариацию $\delta^{34}\text{S}$, относятся литологический состав горных пород, гидрогеологические особенности района. Это прежде всего вклад сульфатов подземного и

поверхностного стоков, сульфатов атмосферных вод, растворение сульфатов осадочных толщ.

В настоящее время общее количество серы, поступающей с поверхностным стоком в подземные воды, заметно возросло за счет интенсивного техногенеза. Важнейшей составляющей баланса серного загрязнения атмосферы и гидросферы служат отходы продуктов химической промышленности. Так, по оценкам ряда исследователей, более 85% добываемой серы используется при получении серной кислоты. Из этого количества около 60% потребляется в производстве суперфосфата и сульфата аммония. Возникает необходимость в поиске способов контроля за изменениями содержаний сульфатов и выявления источников поступления серы. Одним из методов данной проблемы может быть исследование распределений стабильных изотопов серы в растворенных сульфатах [9].

На рис. 1 показано распределение $\delta^{34}\text{S}$ в основных источниках серы природной серы техногенных потоков. Здесь же представлены данные по изотопным вариациям серы в подземных водах мелового и четвертичного водоносных горизонтах района ОАО "Минеральные удобрения", непосредственно промплощадки и близлежащих населенных пунктов. Для сравнения использованы данные по соотношению легкого и тяжелого изотопов серы среднего течения р. Дон [6].

Значения, определенные для растворенных сульфатов подземных вод промышленных районов, образуют область, отличающуюся от области изотопных характеристик осадочных сульфатов. Данные по изотопному составу серы подземных вод четвертичного и мелового водоносных горизонтов свидетельствуют, во-первых, о близости их изотопных характеристик, во-вторых, о накоплении изотопов более легкой серы в сульфатах подземных вод

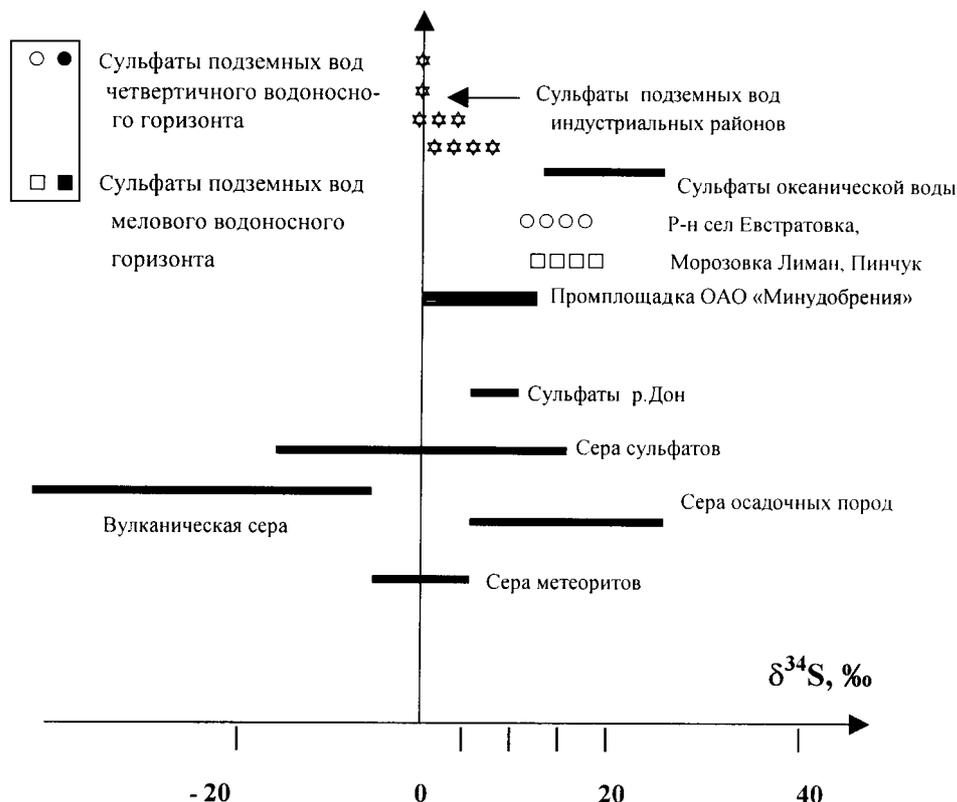


Рис.1. Изотопные вариации серы в основных источниках природной среды и в техногенных потоках.

промплощадки химкомбината. Последнее обстоятельство однозначно указывает на сходство изотопного состава серы сульфатов подземных вод промплощадки и серы техногенных вод индустриальных районов (см. рис.1). Вместе с тем, не исключено влияние воды из р. Дон, используемой в технологическом цикле, на изотопный состав подземных вод промплощадки. Вода среднего течения р. Дон имеет вариации изотопного состава серы сульфатов в пределах +3,5 - +6,7‰ (среднее значение +5,8‰). Напротив, воды четвертичного и мелового водоносных горизонтов за пределами промплощадки (таблицы 3,4) содержат сульфаты с более тяжелым изотопом серы, характерным для осадочных серосодержащих пород. Важно при этом отметить, что фиксируется прямая зависимость между содержанием сульфат-иона и изотопным составом серы для грунтовых вод (рис.2), что является убедительным свидетельством отсутствия геохимической связи техногенных вод промплощадки с водами территорий близлежащих населенных пунктов. Различия касаются только изотопного состава серы, но не концентраций сульфат-иона, которая варьирует в широких пределах для меловых подземных вод как непосредственно на территории промплощадки, так и за ее пределами. Можно полагать в связи с этим, что существуют два различных источника серы сульфатов – техногенный (для подземных вод района промплощадки) и литолого-геохимический (для подземных вод смежных территорий). Неперекрывающиеся области вариаций изотопного состава серы сульфатов указывают на наличие автономного гидродинамического

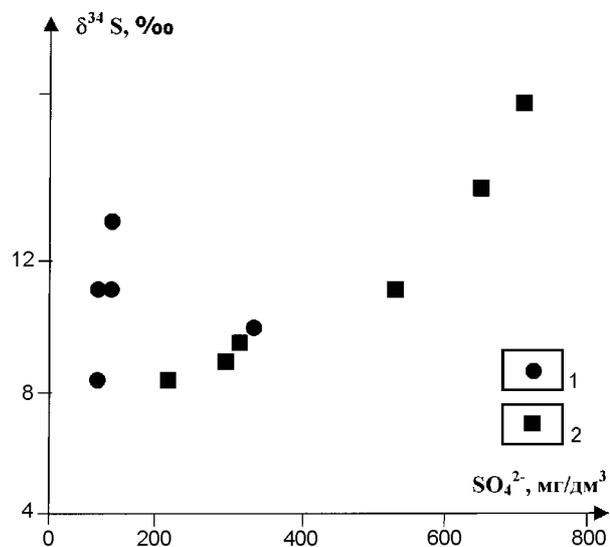


Рис.2. Зависимость изотопного состава от содержания сульфат-иона в подземных водах. Условные обозначения см. на рис.1.

режима, препятствующему перемещению техногенной серы в форме сульфат-иона техногенными потоками за пределы промышленной зоны.

В отличие от поверхностных вод континентов и океанических вод, подземные воды различных гидрогеохимических типов имеют более однородный изотопный состав углерода гидрокарбоната. Изменение изотопного состава углерода в природных условиях может быть вызвано различными процессами. Так, утяжеление изотопного сос-

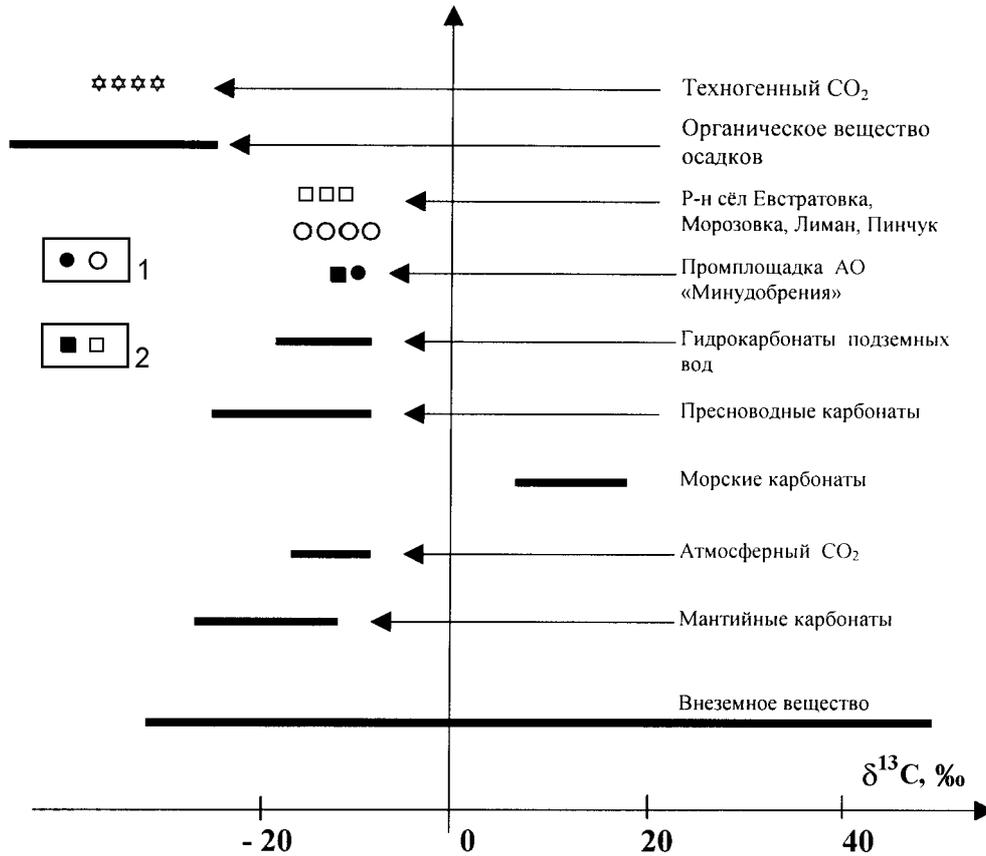


Рис.3. Изотопные вариации углерода в основных источниках природной среды и в техногенных потоках: 1 - гидрокарбонаты подземных вод четвертичного водоносного горизонта; 2 - гидрокарбонаты подземных вод мелового водоносного горизонта.

тава возможно за счет образования CO_2 , поэтому воды зон активного водообмена, как правило, по углероду изотопно тяжелее. Более глубокие водоносные горизонты, имеющие диоксид углерода смешанного происхождения (биохимическое разложение органических соединений, взаимодействие осадочных пород с органикой) содержат изотопно более легкий углерод.

В результате техногенного воздействия в атмосферу и гидросферу поступает, как правило, углерод с низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$. Поэтому разбавление атмосферного диоксида углерода промышленным и последующее его растворение в природных водах должно приводить к снижению $\delta^{13}\text{C}$ на 2,8 ‰ [8].

На рис.3 приведены данные по вариации изотопного состава углерода в различных объектах. Вполне очевидно, что по изотопным соотношениям углерода гидрокарбонат-иона подземные воды мелового и четвертичного водоносных горизонтов района промплощадки и смежных территорий практически одинаковы (рис.4). Вариации изотопного состава углерода подземных вод района (табл.3,4) укладываются в диапазоне колебаний $\delta^{13}\text{C}$ гидрокарбонатов природных подземных вод Европейской части России [6].

Источником изотопно устойчивого углерода гидрокарбонатов в подземных водах района служи-

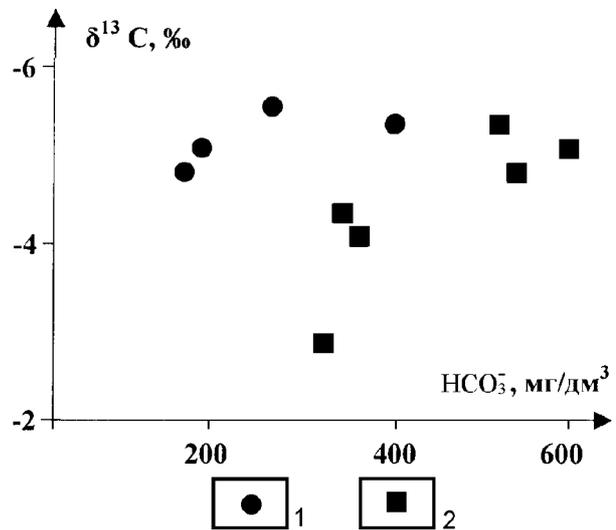


Рис.4. Зависимость изотопного состава углерода от содержания гидрокарбонат-иона в подземных водах.

ли, с одной стороны, карбонатсодержащие осадочные породы, с другой, в меньшей степени, атмосферный диоксид углерода. Влияние техногенного диоксида на изотопное разделение углерода гидрокарбонатов в целом несущественно.

Таким образом, отмеченные изотопные соотношения химических элементов главных макроани-

Таблица 3

Характеристика изотопного состава серы и углерода в подземных водах четвертичного горизонта

№№ п/п	№№ точек наблюдения	Место отбора проб	Изотопный состав серы $\delta^{34}\text{S}$	Изотопный состав углерода $\delta^{13}\text{C}$
1	4046	колодец в с. Морозовка	+ 9,4	- 5,4
2	708	- " -	+ 10,8	- 3,4
3	4035	колодец в с. Евстратовка	+ 9,2	- 4,4
4	5015	колодец в х. Пинчук	+ 12,4	- 4,8
5	5011	- " -	+ 14,9	- 4,6
6	525	колодец в х. Лиман	+ 8,9	- 4,2

Таблица 4

Характеристика изотопного состава серы и углерода в подземных водах мелового горизонта

№№ п/п	№№ точек наблюдения	Место отбора проб	Изотопный состав серы $\delta^{34}\text{S}$	Изотопный состав углерода $\delta^{13}\text{C}$
1	скв. 1	водозабор северо-западнее промплощадки	+ 8,2	- 5,4
2	скв. 3	водозабор северо-западнее промплощадки	+ 9,8	- 5,2
3	скв. 25	скважина на промплощадке	+ 10,9	- 5,1
4	скв. 25 ^а	- " -	+ 11,4	- 5,0
5	скв. 25 ^а	- " -	+ 12,4	- 4,2
6	скв. 21	- " -	+ 12,8	Не опр.

Примечание к табл. 3,4. Изотопно-геохимические анализы выполнены в лаборатории стабильных изотопов Института геохимии, минералогии и рудообразования Национальной Академии наук Украины (г. Киев).

онов дают информацию об интенсивности и направленности техногенных водных потоков. Наиболее информативна в этом отношении сера сульфатов для четвертичного водоносного горизонта, изотопное фракционирование которой, как подтверждено нашими исследованиями, находится в прямой зависимости от уровня техногенного преобразования грунтовых вод, как следствия влияния химического предприятия на окружающую природную среду, в том числе и на подземные водоносные горизонты.

ЛИТЕРАТУРА

- Хефс Й. Геохимия стабильных изотопов. – М., 1983. – 200 с.
- Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry. – New York, 1973. – 140 pp.
- Браунлоу А.Х. Геохимия. – М., 1984. – 463 с.
- Fairbridge R.W. The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences, Dowden, Hutchinson D Ross. -Stroudsburg, 1973. – 1321 pp.
- Справочник по изотопной геохимии / Э.В.Соботович, Е.Н.Бартницкий, О.В.Цюнь, Л.В.Кононенко. – М., 1982. – 240с.
- Никаноров А.М., Федоров Ю.А. Стабильные изотопы в гидрохимии. – Л., 1988. – 280 с.
- Посохов Е.В. Общая гидрогеохимия. – Л., 1975. – 208 с.
- Бочаров В.Л., Бунеева В.Г., Зинюков Ю.М. Изотопный состав углерода в гидрокарбонат-ионе природных и техногенных вод // Третье совещание по геохимии углерода. Тез. докл. Т.2. – М., 1991. – С. 213-214.
- Бочаров В.Л., Зинюков Ю.М. Изотопно-геохимическая характеристика подземных вод района ОАО "Минудобрения", г. Россошь // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геологическая. -1997. -№ 4. -С.158-163.

УДК 556.3.01.626

О ГРУНТОВЫХ ВОДАХ БАСЕЙНА РЕКИ ДЕВИЦА КАК СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КАЧЕСТВА ЖИЗНИ МЕСТНОГО НАСЕЛЕНИЯ

А.Я.Смирнова, О.А.Бабкина

Воронежский государственный университет

Рассматривается химический состав питьевых подземных вод бассейна реки Девица в ее нижнем и среднем течении. Проведена оценка качества пресных вод, влияющих на здоровье населения.

Подземные воды играют важнейшую роль в водохозяйственной деятельности населения, являясь практически единственным источником доброкачественной питьевой воды. В связи с прогрессирующим

ухудшением экологической обстановки в Воронежской области источники водоснабжения теряют качественную воду, расходуемую населением для питья и приготовления пищи. Экологически