

Лекция 2

Гидрогеохимия

Академик В. И. Вернадский считал природные воды сложными водными растворами. В их составе выделяются: **макро- и микрокомпоненты, газы, органические вещества, микроорганизмы (живое вещество).**

Большое значение имеют изотопы химических элементов: как самой воды, так и растворенных веществ.

В настоящее время в подземных водах различными методами анализа определяется 85 (из 105) химических элементов таблицы Менделеева, характеризующих общий химический тип воды, ее свойства и имеющих то или иное научное и практическое значение (рис. 1.5).

В соответствии с ГОСТом 14403—72 природные воды по величине минерализации делят на следующие группы: пресные (до 1 г/кг), солоноватые (от 1 до 25 г/кг), соленые (от 25 до 50 г/кг) и рассолы (выше 50 г/кг)*. В свою очередь рассолы, по И. К. Зайцеву, делят на: весьма слабые (менее 70 г/кг), слабые (70—140 г/кг), крепкие (140—270 г/кг), весьма крепкие (270—350 г/кг) и сверхкрепкие (более 350 г/кг).

1.2.1. Неорганические (минеральные) вещества

Состав растворенных в подземных водах природных соединений определяется прежде *всего составом литосферы и распространенностью отдельных составляющих ее элементов* (рис. 1.6).

Распространенность и содержание минеральных веществ в подземных водах различны, в связи с чем среди них выделяются макро- и микрокомпоненты.

Макрокомпоненты определяют химический тип воды, ее общую минерализацию (сухой остаток) и название по общему химическому составу. Основными макрокомпонентами являются наиболее распространенные в земной коре катионогенные (Ca, Mg, Na, K, Fe) и анионогенные (Cl, S, C, Si) элементы. Устойчивость и возможность накопления в водах данной минерализации отдельных макрокомпонентов определяются растворимостью соединений, образованных главными катионогенными элементами с главными анионогенными. Увеличение минерализации подземных вод происходит за счет появления в растворах все более растворимых соединений (рис. 1.7, 1.8). Наиболее минерализованными (М до 760 г/л) являются сверхкрепкие хлоридные кальциевые рассолы, а наименее (М менее 10 мг/л) —ультрапресные гидрокарбонатные кальциевые и гидросиликатные кальциевые воды.

Микрокомпоненты содержатся в подземных водах, как правило, в незначительных количествах, определяемых миллиграммами, микрограммами и долями микрограммов в 1 л. Иногда их концентрации достигают количеств, соизмеримых с макрокомпонентами. В этом случае они входят в формулу

химического состава воды, определяя ее общий химический тип. Многие микрокомпоненты (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Al, Be, Mo, As, Se, Sr, F и др.) должны обязательно определяться в пресной питьевой

В практике применяется также величина 35 г/кг для разделения соленых вод и рассолов.

При этом в этот ГОСТ включены *еще не все микрокомпоненты, содержащиеся в подземных питьевых водах, хотя их повышенные концентрации, не безвредные для организма человека, формируются естественным путем и не связаны с какими-либо загрязнениями (Cd, Hg, Cr, Sn, Co, Ni, Th, B и др.).*

Многие типы минеральных вод оказывают на организм человека лечебное воздействие именно благодаря содержанию в этих водах биологически активных микрокомпонентов (**Fe, Br, I, B, F, As, Si**).

Из промышленных вод извлекаются такие микрокомпоненты, как **I, Br, B, Li, Rb, Sr** и др.

Общее число микрокомпонентов, уже извлекаемых из подземных вод в промышленных масштабах и перспективных для извлечения в ближайшем будущем, составляет около 30.

Широкое применение при гидрогеохимических поисках месторождений полезных ископаемых находят такие микрокомпоненты, как **Ag, As, Au, B, Cu, F, Fe, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Ti, V, Zn, U, Ra** (всего более 50 элементов).

Максимальное содержание микрокомпонентов в кислых и щелочных водах рудных месторождений может достигать граммовых количеств.

В кислых водах может содержаться, г/л: Al до 13, As до 1,5, Co до 3,6, Cu до 45, Fe до 47, Ni до 30, Zn до 50 и в щелочных водах Al до 1, F до 15, Si до 13.

1.2.2. Органические вещества. В подземных водах содержится широкая гамма органических соединений (рис. 1.9).

Компонентами органических веществ являются представители всех химических групп (углеводы, белки, липиды) и классов (карболовые кислоты, углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, амины, эфиры), изучаемых в органической химии.

Важнейшей характеристикой водорастворенных органических веществ является величина их общего количества и содержание химических элементов, входящих в состав индивидуальных органических соединений (COPг, NQрг и P0рг).

Наиболее точной характеристикой общего содержания органических веществ в подземных водах является величина Сорг.

При этом важно, чтобы метод его определения учитывал все формы, виды и состояния органических веществ: истинно растворенные и коллоидные, летучие и нелетучие, кислые, основные, нейтральные и т. д. Иногда определяют Сорг какой-либо составной части органических веществ, например, битумной Сорг (бит), хлороформной Сорг (хлор), нелетучей C0Pг (нелет) и др. Общее содержание органических веществ приведено в табл. 1.2.

Определение индивидуальных органических соединений в подземных водах часто затруднено из-за их низких (следы)

I					Летучие
Нелетучие			Углеводороды		Масла
Фенолы	I		I		Спирты
L_1					
Соединения	с		гидроксильной		группой
Г					
Гетероциклические					соединения
Пиридин					
Порфирины					
Хиноны					J
Пуримовые и					
пиримидиновые					-
Соединения	с		карбонильной		основания
					группой
Аминокислоты					
Урсоловые					кислоты
Липоиды					
I			Альдегиды		~
Нафтеновые					кислоты
Жирные	кислоты,	летучие	с	водяным	паром
I					
Уксусная,	муравьиная,	щавелевая,	лимонная	и	др

Рис. 1.9.

Состав органических веществ, растворенных в подземных водах концентраций.

Поэтому широкое применение нашли методы фракционирования и концентрирования (перегонка с водяным паром, вымораживание, выпаривание, диализ, экстракция и др.), позволяющие анализировать отдельные, сконцентрированные и выделенные, группы веществ или индивидуальные соединения инструментальными количественными методами газовой хроматографии, спектроскопии и др.

В настоящее время в подземных водах количественно определяют как индивидуальные органические соединения (например, различные органические кислоты — уксусную, муравьиную, масляную и др.; различные ароматические углеводороды — бензол, толуол, этилбензол и др.), так и группы соединений (например, битумы, смолы, гумусовые вещества и др.).

Большое значение в органической гидрогеохимии имеют **гумусовые вещества**. Среди них выделяют высокомолекулярные соединения сложного строения, такие как гуминовые кислоты и фульвокислоты. Наряду с

типичными для органических кислот карбоксильными группами - COOH, обуславливающими их кислый характер, молекулы этих кислот содержат гидроксильные, метоксильные (O—CH ₃) и карбонильные (CO) группы. Это определяет активное участие гумусовых веществ в комплексообразовании. Содержание индивидуальных соединений и групп органических веществ в подземных водах изменяется в следующих пределах, мг/л:				
Жирные	кислоты.....л-Ю-1—			я-103
Нафтеновые	кислоты	-	л-10~а—	л-10а
Битумы.....л-Ю-1		—		л-10'
Фенолы.....л-Ю-2		—		л-101
Бензол.....л-Ю-2		—		л-101
Толуол.....л	-	10-а	—	л -101
Аминокислоты			(Nopr).....л-10~5—	л-10"8
Амины	(Nopr).....л-10-5			—л-10-4
Спирты.....-			я-10-»—	л-10е
Карбонильные соединения (альдегиды, кетоны)	л-10-*—	я-10"1	Сложные	
эфирь.....л-10°	—			л-101

Содержание и закономерности распространения органических веществ зависят от геолого-гидрогеологических, термодинамических, физико-химических и других условий [43]. Среднее содержание Сорг в различных типах подземных вод приведено в табл. 1.2, из которой видно, что максимальное содержание органического вещества характерно для вод нефтегазовых месторождений, а минимальное — для грунтовых вод аридных областей.

В составе органического вещества нефтяных вод преобладают летучие кислые соединения, такие, как низкомолекулярные жирные кислоты (уксусная, муравьиная, масляная, пропионовая и др.). Их количество максимально в водах газоконденсатных месторождений (>3000 мг/л).

Во всех других водах (вне нефтегазовых месторождений) преобладают летучие нейтральные соединения — эфиры, низкомолекулярные спирты, амины, углеводы и др.

Широко распространены (во всех типах подземных вод) **гумусовые вещества** (гуминовые кислоты и фульвокислоты), масла, смолы, высокомолекулярные кислоты, которые могут быть отнесены к постоянно присутствующей стабильной группе водорастворенных органических соединений. Основными источниками поступления органических веществ в подземную воду являются горные породы, почвы, нефтяные залежи. Часть органических веществ поступает в подземную воду в готовом виде. Это в основном химически и биологически стойкие соединения типа гумусовых веществ, фенолов, углеводородов и др. Другая часть является продуктом сложных физико-химических и биохимических превращений. Все содержащиеся в подземных водах органические вещества в той или иной степени участвуют в био- и геохимических процессах.

Так, они играют важную роль в образовании органических миграционных форм элементов. Многие химические элементы вступают в химическое взаимодействие с органическими веществами, образуя прочные комплексные, элементоорганические соединения. Этот процесс играет существенную роль в переводе элементов из породы в водный раствор, в изменении миграционной способности элементов. Все это в конечном итоге проявляется в формировании химического состава подземных вод.

1.2.3. Микрофлора подземных вод

Все микроорганизмы подразделяются на микроскопические одно- и многоклеточные животные (простейшие) и растения (водоросли, бактерии, дрожжи и плесени). Размеры их составляют от долей до десятков и сотен микрометров (10^{-6} м).-

Из микроорганизмов в подземных водах наибольшее значение имеют бактерии, хотя обнаружены также микроскопические водоросли, простейшие и вирусы. К группе бактерий относится большая часть одноклеточных микробов.

Для своей жизнедеятельности бактерии используют питательные вещества, среди которых могут быть практически все органические соединения (жиры, углеводы, протеины, целлюлоза, хитин, углеводороды и др.), а также минеральные вещества, газы и вода. Энергия для развития бактерий получается ими в процессе биологического окисления, заключающемся в переносе водородных атомов и электронов с молекул субстрата (доноров водорода) на другие вещества (акцепторы водорода). Различают аэробные и анаэробные бактерии.

Первые развиваются при наличии свободного кислорода в воде, а **вторые** — при его отсутствии. В последнем случае анаэробы используют сульфаты, нитраты, угольную кислоту и другие кислородсодержащие вещества. Выделяют также факультативные аэробы, способные развиваться как в присутствии, так и в отсутствии свободного кислорода.

По характеру обмена веществ бактерии разделяются на автотрофные и гетеротрофные. Автотрофы в своей жизнедеятельности используют энергию фото- и хемосинтеза. При этом необходимый для построения углеродных клеток углерод они берут из CO_2 , а источником водорода для них являются или газообразный H_2 или водород, содержащийся в H_2O , H_2S , NH_3 .

В геохимических процессах формирования подземных вод большее значение имеют хемоавтотрофы. Примерами результатов деятельности таких автотрофных микроорганизмов является микробиологическое восстановление S^{6+} из SO_4^{2-} в S^{2-} , т. е. в H_2S [$\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2 = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$], микробиологическое восстановление C^{4+} из CO_2 в C^{-4} т. е. в CH_4 [$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$].

Гетеротрофы для построения своего организма нуждаются в готовых органических соединениях. Например, восстановление S^{6+} в S^{2-} с помощью

деятельности гетеротрофных микроорганизмов выглядит следующим образом

$$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{C}_{\text{орг}} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{S} + 5\text{CO}_2.$$

В подземных водах распространены обе группы бактерий, но преобладают гетеротрофы.

Большинство бактерий лучше всего развивается в пределах pH от 6 до 7,5, но имеются бактерии, выживающие и в сильно кислых, и сильно щелочных средах ($1 < \text{pH} < 10$);

Какие же виды бактерий обнаружены в подземных водах?

В грунтовых и пресных водах зоны активного водообмена артезианских бассейнов наблюдается интенсивное развитие гнилостных, сапрофитных, окисляющих фенол, денитрифицирующих, клетчатковых и метанобразующих бактерий. Слабо развиваются в этих водах бактерии, окисляющие водород, и еще слабее десульфуризирующие, тионовокислые и метанокисляющие бактерии.

Общее число бактерий изменяется от нескольких тысяч до миллиона клеток в 1 мл воды, количество микроскопических водорослей и простейших достигает сотен и тысяч в 1 л воды. Число бактерий в воде зависит, главным образом, от наличия в ней питательных веществ, в том числе органических соединений. По данным С. И. Кузнецова и др. (1962 г.), развитие бактерий происходит уже при концентрации органических веществ 0,1 мг/л.

В подземных водах их фактическое содержание всегда значительно выше этой величины и составляет единицы и десятки миллиграммов на литр, что вполне обеспечивает развитие бактерий питательным веществом. Чем выше содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в водах, тем активнее развивается в них микрофлора. На развитие бактерий в подземных водах влияют термобарические условия. Для специфической группы термофилов нижний предел температуры, при котором возможен рост, равен 37 °C, а оптимальные температуры составляют 50—60 °C. Верхний предел температуры, при котором еще может протекать, хотя и в ослабленном виде, жизнедеятельность микроорганизмов, равен не более 100 °C, а нижний — минус 30 °C. Давление способствует развитию бактерий. Так, опытами установлено, что развитие *Vibrio desulfuricans* активизируется при температуре 30 °C и повышении давления от 0,1 до 100 МПа, затем резко падает.

Минерализация воды и ее химический состав практически мало влияют на жизнедеятельность микрофлоры. Существует ряд микроорганизмов, способных развиваться при концентрации солей до 300 г/л и более. Отмечено угнетающее влияние на рост бактерий некоторых катионов, среди которых в первую очередь следует назвать серебро, ртуть, медь, свинец и др.

Содержащиеся в подземных водах бактерии выполняют большую геохимическую работу, видоизменяя химический и газовый состав вод.

Например, аэробные сапрофиты (учитываемые при росте на питательной среде) разлагают легко усвояемые органические соединения белкового и углеводного характера; гнилостные бактерии, используя белковые вещества, образуют H_2S и H_2 ; денитрифицирующие бактерии восстанавливают нитраты до газообразного азота, а нитрификаторы окисляют аммиак до нитратов и нитритов; тионовокислые бактерии окисляют тио-сульфаты или H_2S до сульфатов и т. д. Продуктами метаболизма бактерий могут быть также токсины, ферменты, антибиотики и др. Следует подчеркнуть, что многие развивающиеся в подземных водах бактерии являются безвредными для здоровья человека и даже участвуют в бактериальной очистке вод от загрязнения.

1.2.4. Газы

В. И. Вернадский писал, что газы и воды находятся в постоянном обмене: природная вода - природные газы.

Различают сорбированные, растворенные и свободные газы. Между свободными и растворенными газами существует динамическое равновесие, которое нарушается при изменении температуры и давления.

Основными газами подземных вод являются: O_2 , N_2 , CO_2 , H_2S , CnH_{2n+2} , H_2 , NH_3 , He , Rn , Ne , Ar , Xe , Kr (рис. 1.10).

По происхождению газы делятся на следующие основные группы: 1) воздушные (N_2 , O_2 , CO_2 , Ne , Ar), проникающие в литосферу из атмосферного воздуха;

2) биохимические (CH_4 , CO_2 , N_2 , H_2S , H_2 , O_2 , TU —тяжелые углеводороды), образующиеся при разложении микроорганизмами органических и минеральных веществ;

3) химические (CO_2 , H_2S , H_2 , CH_4 , CO , N_2 , HCl , HF^* , SO_2 , NH_3), образующиеся в результате взаимодействия воды и породы при нормальных и высоких давлениях и температуре;

4) радиоактивные и ядерных реакций (He , Rn).

Концентрация газов в подземных водах (газомасыщенность)—это объем газа, растворенный при 0°C и нормальном давлении в одном объеме воды. Выражается в весовых единицах—числом граммов или миллиграммов газа, растворенных в 1 л воды (г/л), мг/л), и объемных единицах—числом миллилитров в 1 л воды (мл/л, см³/л) или числом кубометров газа на кубометр воды (м³/м³). Для пересчета миллилитров газа в миллиграммы нужно объем газа в миллилитрах, приведенный к нормальным условиям, умножить на коэффициент, равный относительная молекулярная масса газа/22,414. Давление насыщения (или упругость) газа—это энергия (давление), которая удерживает газ в водорастворенном состоянии. В СИ выражается в мегапаскалях**.

Коэффициент растворимости газа (или бузегуевский коэффициент)—это количество газа, приведенного к 0°C и нормальному давлению, насыщающего единицу объема жидкости при тех же условиях, но пересчитанное к давлению газа над жидкостью, равному 0,1 МПа.

Практически для насыщения жидкости потребуется во столько раз больше объемов газа, во сколько раз давление больше атмосферного.

Коэффициент насыщения подземных вод газами представляет собой отношение давления газа к гидростатическому давлению воды (p_g/P_v). При давлении газа более гидростатического давления ($p_g/P_v > 1$) газ выделяется в свободную фазу.

Растворимость газов в подземных водах. По закону Генри весовое количество газа, растворенного в данном объеме жидкости, прямо пропорционально давлению газа (или парциальному давлению в смеси газов). В соответствии с этим законом давление насыщения газа, в данном объеме жидкости, прямо-пропорционально объему растворенного газа: зависимость растворимости газов от температуры и давления показана в табл.

С ростом минерализации подземных вод растворимость газов уменьшается

Содержание водорастворенных газов в подземных водах. Содержание растворенных газов в подземных водах изменяется от п-10 до /г-103 мл/л и зависит от растворимости газа и многих природных факторов—источника поступления газа, температуры, давления, минерализации и химического состава вод. Максимальные достоверные содержания наиболее изученных и геохимически важных газов следующие: O₂ 20 мг/л, H₂S более 37 г/л, CO₂ 40 г/л, CH₄+ТУ 13 000 см³/л, N₂ 1200 мл/л, H₂ 1500 мл/л. He 11 мл/л.

Наиболее химически активными в подземных водах являются кислород, углекислота, сероводород, водород.

Содержание **растворенного кислорода** в подземных водах обычно изменяется от <1 до 20 мг/л. Он расходуется на различные окислительные процессы и поэтому с глубиной, т. е. по мере удаления от атмосферы и зон фотосинтеза, его содержание в подземных водах уменьшается. Но, тем не менее, известно присутствие кислорода в подземных водах на глубинах до 1000 м и более.

Количество растворенной в подземных **водах углекислоты** изменяется в зависимости от мощности источника ее поступления (биохимические, термометаморфические и другие процессы), химического состава подземных вод и термобарических условий среды. В грунтовых водах содержание растворенной, углекислоты обычно изменяется от нескольких до десятков миллиграммов на литр. В глубоких пластовых и трещинно-жильных водах содержание углекислоты может достигать десятков граммов на литр.

Максимальное достоверное содержание растворенной углекислоты в подземных водах составляет 40 г/л. Оно зафиксировано в углекислых водах района КМВ на глубине 1300 м. Углекислота имеет важное значение в

формировании геохимического облика подземных вод, так как образование гидрокарбонатов в них связано с реакцией $\text{CO}_2 + \text{OH}^- = \text{HCO}_3^-$ или $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$

Сероводород является одной из многочисленных форм присутствия серы в подземных водах (SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , HSO_4^- , HS^- , H_2S). Наиболее высокие содержания H_2S известны в подземных водах нефтегазоносных провинций, а также в водах серных месторождений.

Метан и тяжелые углеводороды наиболее распространены в подземных водах нефтегазоносных провинций, краевых прогибов и межгорных впадин.

В последние годы в связи с глубоким бурением в нефтегазоносных провинциях получены новые и часто уникальные сведения о распространении метана (и тяжелых углеводородов), азота, водорода и гелия в подземных водах глубоких структур земной коры [11].

Растворимость метана в воде при давлении 0,1 МПа и температуре 250С мала, поэтому высокие его содержания характерны только для высоконапорных подземных термальных вод глубоких горизонтов земной коры. Максимальное содержание метана и ТУ составляет $> 10 \text{ ООО см}^3/\text{л}$. В подземных водах Терско-Сунженского антиклинория (Восточное Предкавказье) содержания метана и ТУ достигают $12\,858 \text{ см}^3/\text{л}$.

Растворенный азот широко распространен в пластовых подземных водах нефтегазоносных провинций и трещинно-жильных термальных водах зон альпийской тектонической активизации. Растворимость азота в воде при давлении 0,1 МПа и 250С мала, поэтому его высокие содержания известны преимущественно в высокотермальных и высоконапорных водах. Наиболее высокое содержание азота обнаружено в подземных водах глубоких горизонтов нефтегазоносных провинций; максимальное— составляет $> 1000 \text{ мл/л}$. В подземных водах юрских водоносных горизонтов Предкавказья на глубине 3200 м обнаружен азот, составляющий 1210 мл/л. Преобладающие содержания азота в подземных водах нефтегазоносных структур составляют десятки и сотни миллилитров на литр, а в трещинно-жильных термальных водах зон тектонической активизации—10—15 мл/л.

В последнее время в газовом составе подземных вод все чаще обнаруживают водород. Его высокие концентрации известны в термальных и углекислых водах зон альпийской складчатости и современного магматизма, а также в подземных водах нефтегазоносных структур и районов галогенных формаций. Обычные содержания растворенного водорода в подземных водах нефтегазоносных структур составляют единицы, десятки, реже сотни миллилитров на литр; в уникальных случаях — более 1000 мл/л. Так, в

глубоких подземных водах юрских водоносных горизонтов Предкавказья обнаружено 1513 мл/л.

И, наконец, в отдельных геохимических типах подземных вод обнаруживают **высокие концентрации гелия и других редких газов**. Фоновые содержания гелия в подземных водах составляют п-10~5 мл/л. В трещинно-жильных подземных водах зон тектонической активизации содержания гелия могут достигать $1\cdot 10^{-2}$ мл/л, но в последнее время обнаружены высокие его концентрации и в глубоких подземных водах структур, сложенных осадочными породами (п-10-1 мл/л). Максимальное достоверное содержание гелия в подземных водах достигает - 10 мл/л.

В зависимости от геохимических условий формирования в подземных водах существуют различные парагенетические ассоциации газов. Так, для подземных вод нефтегазоносных структур в краевых прогибах и межгорных впадинах характерен парагенезис CH_4 +, H_2S , N_2 , реже CO_2 . В этом парагенезисе обычно преобладает CH_4 (>50%).

Для подземных вод активных в тектоно-магматическом отношении районов альпийской системы характерен парагенезис CO_2 , N_2 , H_2S , CH_4 при обычно значительном преобладании CO_2 (>90%).

Для подземных трещинно-жильных вод зон тектонической активизации наиболее типичен парагенезис N_2 , O_2 , He (и другие благородные газы), CH_4 при значительном преобладании N_2 (>90%).

Разнообразные парагенезисы газов формируются в подземных водах районов активного современного магматизма. Для таких вод характерны парагенезисы H_2S , CO_2 , CH_4 , H_2S , SO_2 , CO_2 , HCl, HF и др.

В последнее время в районах современного магматизма зон рифтогенеза (Исландия) установлен парагенезис H_2 , CO_2 , H_2S , при этом содержание H_2 в газовом составе, по данным В. И. Кононова и Б. Г. Поляка, достигает 60% и более. При бурении Кольской сверхглубокой скважины на глубинах от 5 до 12 км обнаружено присутствие водорода, гелия и углекислоты.

Изотопный состав

Изотопы — разновидности одного и того же химического элемента, различающиеся массой атомов. Ядра атомов изотопов различаются числом нейтронов, но содержат одинаковое число протонов и занимают одно и то же место в периодической системе элементов. Вследствие одинакового строения электронных оболочек атомы разных изотопов имеют практически тождественные химические свойства.

В настоящее время известно более 260 стабильных изотопов, около 50 естественных радиоактивных, 34 (космического и радиогенного

происхождения) и более 1000 искусственных радиоактивных изотопов (рис. 1.14).

В геологии возникло самостоятельное научное направление — **изотопная геология**, где наибольшее значение придается **изотопам свинца, углерода, кремния, серы, кислорода, водорода, лития, гелия, азота, бора, радия, урана, тория и др.**

Содержание изотопов в природных объектах непостоянно, так как изотопы участвуют в изотопном обмене. Изотопный обмен — это процесс, приводящий к изменению распределения изотопов между разными химическими формами элементов, разными фазами или внутри молекул. К изотопному обмену (или изменению изотопно-обменных равновесий) приводят многие физико-химические процессы: испарение и конденсация влаги, осаждение вещества, взаимодействия в различных геохимических системах («карбонат — гидрокарбонат», «газ — твердое вещество» и др.).

*Различают стабильные и радиоактивные изотопы химических элементов как самой воды (H и O), так и содержащихся в ней макро- и микрокомпонентов. В настоящее время в гидрогеологии изучают **стабильные и радиоактивные изотопы (космические и радиогенные), а также радиоизотопы-индикаторы.***

Как известно, научно-методическое руководство по использованию достижений ядерной техники и технологии и изучению их влияния на природную среду осуществляет МАГАТЭ (Международное агентство по атомной энергии, г. Вена), в составе которого активно работает секция изотопной гидрогеологии. В сферу деятельности секции входят изучение природного изотопного состава поверхностных и подземных вод и искусственных радионуклидов в качестве индикаторов гидрогеологических, гидрохимических и гидрологических процессов, а также применение радиоизотопных приборов и инструментов для исследования природных вод.

Стабильные изотопы (1H , $2\text{H}(\text{D})$, 16O , 18O , 12C , 13C , 32S , 34S , 3He , 36Ar и др.). А. П. Виноградов отметил, что изотопные смеси кислорода, серы, углерода, водорода и других элементов (особенно легких) в природных процессах не остаются постоянными и фракционирование изотопов достигает иногда 5% в ту или иную сторону. Так, основными процессами, при которых происходит фракционирование изотопов H и O, являются испарение и конденсация. При испарении наиболее летучие легкие изотопы протий 1H и 16O уходят из водного раствора, который при этом обогащается дейтерием (D) и 18O .

Наиболее постоянным содержанием дейтерия характеризуются воды морей и океанов (изменения в пределах 2%), в связи с чем морская вода принимается за стандарт (SMOW). Отношения легкого изотопа кислорода к тяжелому (160/180) в природных водах изменяются в меньших пределах: водяной пар 496, пресные воды 498, морские воды 502. Соотношение между ^{12}C и ^{13}C равно в среднем 90:1 и благодаря естественным процессам фракционирования изменяется в пределах 4%. Соотношение между стабильными изотопами серы составляет, ‰: $^{32}\text{S} : ^{33}\text{S} : ^{34}\text{S} : ^{36}\text{S} = 95:0,76:4,22:0,014$. Содержание стабильных изотопов D и ^{18}O обычно выражают в относительных единицах стандарта б. Это оправдано тем, что наибольший интерес представляют именно вариации изотопного состава, а не абсолютное содержание изотопов в воде. За стандарт обычно принимается Международный стандарт среднеокеанической воды (SMOW), который для дейтерия ($^2\text{DSMOW}$) равен 0,0158‰, а для ^{18}O ($^{18}\text{OSMOW}$) — 0,1933‰. Изотопный состав в природных водах изменяется в пределах: >400‰ для δD и 40‰ для $\delta^{18}\text{O}$, т. е. почти в 200 раз превышают погрешность измерений.

Использование стабильных изотопов D и ^{18}O для решения проблемы формирования подземных вод основано на эффекте фракционирования тяжелых и легких изотопов в процессе влагопереноса. Например, по содержанию D и ^{18}O можно различать подземные воды растворения солей и метаморфизованные морские воды (первые содержат D и ^{18}O меньше, чем вторые). Соленые воды континентального засоления (испарения) отличаются от морских большей степенью обогащения ^{18}O вследствие неравновесного фракционирования во время испарения. Метаморфизованные морские воды по сравнению с неизменной морской водой имеют относительно повышенные значения величины $^{18}\text{O}/\text{D}$, обусловленные кислородным изотопным обменом с породой (кислородный сдвиг при высоких температурах).

Радиоактивные изотопы космогенного происхождения, представляющие интерес для гидрогеохимии и гидрохронологии, следующие (в скобках приводится период их полураспада): ^3H (12,43 лет), ^7Be (53 дня), ^{10}Be (2,7-10 лет), ^{14}C (5730 лет), ^{22}Na (2,6 лет), ^{24}Ne (15 ч), ^{26}Al (7,4-10 лет), ^{28}Mg (21,3 ч), ^{32}Si (-100 лет), ^{33}P (25 дней); ^{35}S (87,1 дня), ^{36}Cl (3,05 лет), ^{37}Ar (35 дней), ^{39}Ar (270 лет), ^{53}Mn ($2 \cdot 10^6$ лет), ^{59}Ni ($8 \cdot 10^4$ лет), ^{81}Kr ($8,1 \cdot 10^5$ лет). При облучении космической пыли, выпадающей на земную поверхность (около 106 т/год), образуются такие радиоактивные изотопы, как ^{10}B , ^{14}C , ^{22}Na , ^{36}Al , ^{36}Cl , ^{39}Ar , ^{54}Mn , ^{59}Ni и др.

Основная часть (70%) космогенных изотопов образуется в верхних слоях атмосферы и около 30% — в тропосфере в результате ядерных реакций. Последующая их история связана с процессами циркуляции воздуха между стратосферой и тропосферой, течениями воздуха в тропосфере и выпадением

части изотопов на земную поверхность вместе с атмосферными осадками, космической пылью или в виде аэрозолей.

Наиболее широкое применение в гидрогеологии нашли такие изотопы, как тритий (^3H или T) и радиоуглерод (^{14}C). Радиоактивные изотопы используются для определения возраста подземных вод, так как радиоактивность воды (и растворенного вещества) со временем уменьшается по закону радиоактивного распада: $A = A_0 e^{-\lambda t}$ где A — наблюдаемая активность; A_0 — активность в момент поступления воды в водоносный горизонт; λ — постоянная распада; t — возраст воды*. Например, для датирования подземных вод зоны активного водообмена, а также оценки современного питания широко используется тритиевый метод. Содержание трития в атмосферных.

Возраст воды — условное понятие. Под ним обычно понимают промежуток времени между началом поступления воды в горную породу и моментом наблюдения. Водах при его образовании под действием космических лучей находится в пределах нескольких (5—10) тритиевых единиц. В результате испытаний термоядерных устройств в атмосфере содержание T в осадках Северного полушария увеличилось в 1000 раз, поэтому подземные воды, поступившие в водоносные горизонты после 1954 г., и особенно после 1963 г., обнаруживаются достаточно легко по уровню содержания в них T , который значительно выше, чем в водах, поступивших до начала термоядерных испытаний.

Радиоуглеродный метод датирования подземных вод аналогичен тритиевому.

Благодаря большому периоду полураспада ^{14}C по сравнению с T , этот метод дает возможность определять возраст воды до 30 тыс. лет (по T до 50 лет). Однако серьезным недостатком этого метода является то, что ^{14}C входит в состав не молекул воды, а растворенных в ней компонентов (солей, газов, органических веществ), которые непрерывно поступают в воду в разное время в результате различных процессов и разбавляют воду нерадиоактивным углеродом. Радиоактивный изотоп кремния ^{32}Si можно использовать для определения возраста подземных вод до 3 тыс. лет, изотоп хлора ^{36}Cl — до 1,5 млн лет, но применение этих изотопов пока еще связано с трудностями методического характера. Радиоактивные изотопы радиогенного происхождения изучены в меньшей степени, чем стабильные и радиоактивные космогенные изотопы. Известно более 20 долгоживущих (период полураспада 10^8 – 10^{17} лет) радиоактивных изотопов радиогенного происхождения, но практическое применение нашли только ^{40}K , ^{87}Rb , ^{228}Th , ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra и некоторые другие. Обогащение ими природных вод управляется, с одной стороны, законами ядерного распада, а с другой — изотопным обменом между твердой и жидкой фазами. Изотопы ^{238}U и ^{234}U , их соотношение помогают в решении ряда геологических и гидрогеологических задач. Величина $^{234}\text{Tl}/^{238}\text{Tl}$ контролируется составом

водовмещающих пород, геохимической обстановкой, активностью водообмена. В водах различных обстановок она заметно отличается. Например, разные значения $^{234}\text{Tl}/^{238}\text{Tl}$ наблюдаются в водах различного происхождения: речные воды 1,25; грунтовые воды 1,5—2; глубокие воды тектонических разломов 3—10. Величину избытка ^{234}U над ^{238}U можно применять для идентификации вод разломов. Эффект увеличения значения $^{234}\text{Tl}/^{238}\text{Tl}$ в периоды, предшествующие землетрясениям, позволяет использовать эту величину (наряду с содержанием радона, гелия и др.) для их прогнозирования. Природные изотопы радия и радона имеют небольшую продолжительность жизни и распространены в подземных водах незначительно. Тем не менее они являются надежной естественной меткой при различных исследованиях, связанных с идентификацией областей питания, искусственным восполнением запасов подземных вод и др. (изотопы ^{222}Rn , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra).

Для выявления природы радиогидрогеологических аномалий перспективно использование величин долгоживущих изотопов $^{230}\text{Th}/^{234}\text{Th}$, которые в подземных водах обычно изменяются от <1 до 4,5, а в водах урановых месторождений всегда >5 , достигая 100.

В последние годы все шире используются изотопы гелия (^3He и ^4He), так как величина их отношения различна в водах разного происхождения. Так, воды, содержащие первичный (космический) гелий, характеризуются величиной $^3\text{He}/^4\text{He} \cdot 10^4$, а воды с радиогенным гелием, образующимся при распаде U и Th , имеют величину $^3\text{He}/^4\text{He} \cdot 10^4 \sim 8$. Помимо указанных отношений для решения различных задач используются также отношения следующих генетически связанных пар изотопов: $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$, $\text{T}/^3\text{He}$, $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$, а также равновесия в цепочке $^{222}\text{Rn} \rightarrow ^{214}\text{Pb} \rightarrow ^{214}\text{Bi}$.

В практике гидрогеологических исследований все шире находят применение естественные и искусственные радиоизотопы-индикаторы (метки): ^3S , ^{131}I , ^{36}Cl , ^{22}Ne , ^{45}Ca , ^{32}P , ^7Be , ^{134}Cs , ^{133}Ba , T , ^{14}C , ^{87}Sr , ^{90}Sr , ^{144}Ce , ^{24}Na , ^{51}Cr , ^{82}Br , ^{60}Co , ^{232}U . Методика их использования в комплексе с другими методами изложена в соответствующей научно-методической литературе.

В связи с охраной природной среды, особенно в последние годы, проводятся исследования по изучению техногенных радионуклидов в различных природных объектах, в том числе и природных водах (^{60}Co , ^{90}Sr , ^{131}I , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{33}P , ^{210}Pb и др.).