

## Литература

1. Пырьев, А.Н. Стабильные изотопы как инструмент контроля границ закрытых экосистем на примере бассейна р. Витим [Текст] / А.Н. Пырьев, Д.А. Новиков, А.А. Максимова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 5. – С. 148–157.
2. Epstein, S. Variation of O18 content of waters from natural sources [Text] / S. Epstein, T. Mayeda // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1953. – V. 4. – P. 213–224.
3. Nelson, S.T. A simple, practical methodology for routine VSMOW/SLAP normalization of water samples analyzed by continuous flow methods [Text] / S.T. Nelson // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2000. – V. 14. – P. 1044–1046.
4. Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO2 [Text] / M. Górka, P.E. Sauer, D. Lewicka-Szczebak, M.-O. Jedrysek // *Environmental Pollution*. – 2011. – V. 159. – P. 294–301.
5. Correction algorithm for online continuous flow  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  carbonate and cellulose stable isotope analyses [Text] / M.N. Evans, K.J. Selmer, B.T. Breeden III, A.S. Lopatka, R.E. Plummer // *Geochim. Geophys. Geosyst.* – 2016. – V. 17. – P. 3580–3588.
6. Официальный сайт Международного агентства по атомной энергии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/Stable-Isotopes.aspx>.
7. Craig, H. Isotopic variations in meteoric waters [Text] / H. Craig // *Science*. – 1961. – V. – P. 1702–1703.
8. Ферронский, В.И. Изотопия гидросферы земли [Текст] / В.И. Ферронский, В.А. Поляков. – М.: Научный мир, 2009. – 632 с.
9. Craig, H. Isotopic Composition and Origin of the Red Sea and Salton Sea Geothermal Brines [Text] / H. Craig // *Science*. – 1966. – V. 154. – P. 1544–1548.
10. Origin and evolution of the thermal waters from the Pamukkale Geothermal Field (Denizli Basin, SW Anatolia, Turkey): Insights from hydrogeochemistry and geothermometry [Text] / H. Alçiçek, A. Bülbül, I. Yavuzer, M.C. Alçiçek // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2019. – V. 372. – P. 48–70.
11. Изотопно-концентрационная характеристика природных вод Новосибирской области как инструмент контроля их взаимодействия с окружением [Текст] / А.Н. Пырьев, Д.А. Новиков, А.А. Максимова, Ф.Ф. Дульцев, А.С. Деркачев, А.В. Черных, А.А. Хвощевская // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 2. – С. 22–33.
12. Radon-rich waters of the Tulinka aquifers, Novosibirsk, Russia [Text] / D.A. Novikov, Yu.G. Kopylova, A.N. Pyryaev, A.A. Maksimova, A.S. Derkachev, A.F. Sukhorukova, F.F. Dultsev, A.V. Chernykh, A.A. Khvashchevskaya, P.N. Kalinkin, A.V. Petrozhitsky // *Groundwater for Sustainable Development*. – 2023. – V. 20. – P. 1–11.
13. Об открытии слаборадоновых вод – Инские источники [Текст] / Новиков Д.А., Копылова Ю.Г., Сухорукова А.Ф., Вакуленко Л.Г., Пырьев А.Н., Максимова А.А., Деркачев А.С., Фаре А.Н., Хвощевская А.А., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В., Мельгунов М.С., Калинин П.Н., Растигеев С.А. // *Геология и геофизика*. – 2022. – Т. 63 – № 12 – С. 1714–1732.
14. Liu, L. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO2 budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms [Text] / Z. Liu, W. Dreybrodt, H. Wang // *Earth-Science Reviews*. – 2010. – V. 99 (3–4). – P. 162–172.
15. Лаврушин, В.Ю. Подземные флюиды большого Кавказа и его обрамления [Текст] / В.Ю. Лаврушин. – М.: ГЕОС, 2012. – 349 стр.
16. Галимов, Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода [Текст] / Э.М. Галимов. – М.: Недра, 1968. – 226 с.
17. Golding, S.D. Stable isotope geochemistry of coal bed and shale gas and related production waters: A review [Text] / S.D. Golding, C.J. Boreham, J.S. Esterle // *International Journal of Coal Geology*. – 2013. – V. 120. – P. 24–40.
18. Comparison of fluid geochemistry and microbiology of multiple organic-rich reservoirs in the Illinois Basin, USA: Evidence for controls on methanogenesis and microbial transport [Text] / M.E. Schlegel, J.C. McIntosh, B.L. Bates, M.F. Kirk, A.M. Martini // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – V. 75. – P. 1903–1919.
19. Influence of groundwater flowpaths, residence times and nutrients on the extent of microbial methanogenesis in coal beds: Powder River Basin, USA [Text] / B.L. Bates, J.C. McIntosh, K.A. Lohse, P.D. Brooks // *Chemical Geology*. – 2011. – V. 284. – P. 45–61.

## АНОМАЛЬНЫЕ ИЗБЫТКИ УРАНА-234 И КЛИМАТИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ОТНОШЕНИЙ $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ НА ПРИМЕРЕ СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ (ЛЕНИНГРАДСКАЯ ОБЛАСТЬ И ЮГО-ЗАПАД КАРЕЛИИ)

Токарев И.В.<sup>1</sup>, Яковлев Е.Ю.<sup>2</sup>, Бородулина Г.С.<sup>3</sup>, Дружинин С.В.<sup>2</sup>, Зыков С.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Научный парк ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,  
г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ФГБУ науки Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаврова Уральского отделения Российской академии наук, г. Архангельск, Россия

<sup>3</sup>Институт водных проблем Севера – обособленное подразделение ФГБУ науки Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук»,  
г. Петрозаводск, Россия

В работах [9; 12] для Южного океана и Северной Атлантики, а также в [13] для Мирового океана в целом и крупных озер показано, что избыток урана-234 (отношение  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 1$  по активностям) коррелирует с таянием мерзлоты в периоды глобальных потеплений.

Причиной обычно наблюдаемых в подземных водах избытков урана-234 (как правило,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} < 3$ ) является то, что из пород с возрастом более 1,5 млн. лет, в которых ряд урана-238 находится в равновесии ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1$ ), дочерний изотоп выщелачивается несколько интенсивнее, чем родительский, в силу большей геохимической подвижности (радиокинетическая теория [6; 7]). Этому способствует, во-первых, то, что подавляющая часть урана-234 находится в водорастворимой форме  $\text{U}^{+6}$ , в отличие от урана-238, заключенного в кристаллической решетке и имеющего степень окисления  $\text{U}^{+4}$ . Во-вторых, наличие довольно протяженных треков альфа-частиц (в среднем около 10 мкм) облегчает диффузию урана-234 к микронарушениям в кристаллической решетке минералов, из которых он уже попадает в воду.

## ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

В некоторых случаях в подземных водах обнаруживаются аномально высоких избытков урана-234 ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 10$ ), гипотезу о зависимости которых от палеоклиматических условий высказал Поляков В.А. [4]. Согласно этой гипотезе при нахождении в мерзлом состоянии породы накапливают уран-234 как нормальный элемент ряда распада урана-238, а при таянии подземного льда более подвижный уран-234 «залпом» экстрагируется «возрожденными» водами. В работе [3] было показано, что механизм радиокинетического разделения, предложенный Чаловым И.П. и Чердынцевым В.В., а также гипотеза Полякова В.А. не позволяют обеспечить избытки урана-234 выше  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} \approx 6-8$  ни при каких разумных соотношениях физико-химических параметров для родительского и дочернего изотопов. В работе [5] было предположено, что формирование аномальных избытков урана-234 обусловлено тем, что в период нахождения пород в мерзлом состоянии этот изотоп не остается неподвижным в кристаллической решетке, а имеет возможность мигрировать из нее в незамерзающую пленочную воду. Результатом является появление в «возрожденных» (талых мерзлотных) водах неравновесного растворенного урана с соотношением  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 10$ .

Гипотеза о формировании избытков урана-234 ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 10$ ) за счет прямого выхода его предшественника  $^{234}\text{Th}$  из минеральной матрицы в воду [11] для большинства природных обстановок представляется сомнительной. Модельные расчеты предполагают [8], что при этом водовмещающие породы должны иметь высокую дисперсность (характерная размерность отдельных частиц менее 0,01 мм), а для накопления эффекта процесс должен протекать значительное (свыше  $10^4$  лет) время. Первое условие является наиболее серьезным ограничением, так как породы с указанной гранулометрией, как правило, являются водоупорами, а изотопные эффекты обнаруживаются в «нормальных» водоносных горизонтах.

Источником избыточного урана-234 в океане и крупных континентальных водоемах является речной сток, который, в свою очередь, получает основную солевую нагрузку за счет подземных вод. Поэтому методически правильным, для выявления условий формирования сильно неравновесного урана, является изучение подземных вод в зоне, характеризовавшейся перигляциальными условиями в плейстоцене. Такая работа была выполнена для Предволжья, где в водах пермских отложений на глубинах около 100 м были найдены значительные избытки урана-234 вплоть до  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 15,7$  [14]. Исследования по обоснованию климатических причин происхождения резко неравновесных отношений  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  были продолжены на Северо-Западе Российской Федерации. В данной публикации рассмотрены результаты для Ленинградской области и юго-запада Карелии.

Рассматриваемая территория является сочленением юго-восточного склона Балтийского щита (и северо-западного фланга Русской плиты). В позднем плейстоцене и голоцене этот регион испытывал значительные географо-климатические перестройки. В предпоследнее потепление 130–110 тыс. лет назад здесь располагался единый Балтийско-Беломорский морской бассейн, а в период валдайского похолодания существовал покровный ледник, неоднократно менявший свои очертания с несколькими эпизодами максимального распространения. Современная Ленинградская область и юго-запад Карелии в ледниковый период почти всегда находились в перигляциальной зоне, где глубина постоянного промерзания пород составляла от нескольких десятков до двухсот метров.

В связи с наличием в чехле платформы региональных водоупоров – вендских и кембрийских глин, для подземных вод рассматриваемого региона характерно постепенное увеличение минерализации до 3–5 г/л при удалении от границы Балтийского гидрогеологического массива, а также при погружении отдельных водоносных горизонтов [1]. Естественно, темп водообмена должен уменьшаться при удалении от современной области питания – возвышенных участков территории, сложенных кристаллическими породами с маломощным чехлом четвертичных осадков. Это хорошо видно не только по изменению химического состава подземных вод, но и по исчезновению в них трития [2]. Описанная ситуация благоприятствует обнаружению «возрожденных» вод, являющихся талой мерзлотой, существовавшей здесь значимое для системы урана-238 время.

В рамках данной работы опробовались преимущественно подземные воды в пределах осадочного чехла, а в некоторых случаях и поверхностные воды (рисунок).

По изотопному составу воды (в целом шкала вариаций включает  $\delta^{18}\text{O}$  от -9.60 до -14.86 ‰ и  $\delta\text{D}$  от -74.7 до -110.3 ‰), а также с учетом ранее полученных материалов по химическому составу и гидрогеологическим условиям все опробованные водные объекты делятся на три группы (аналогично тому, как это было обнаружено в Предволжье [14]):

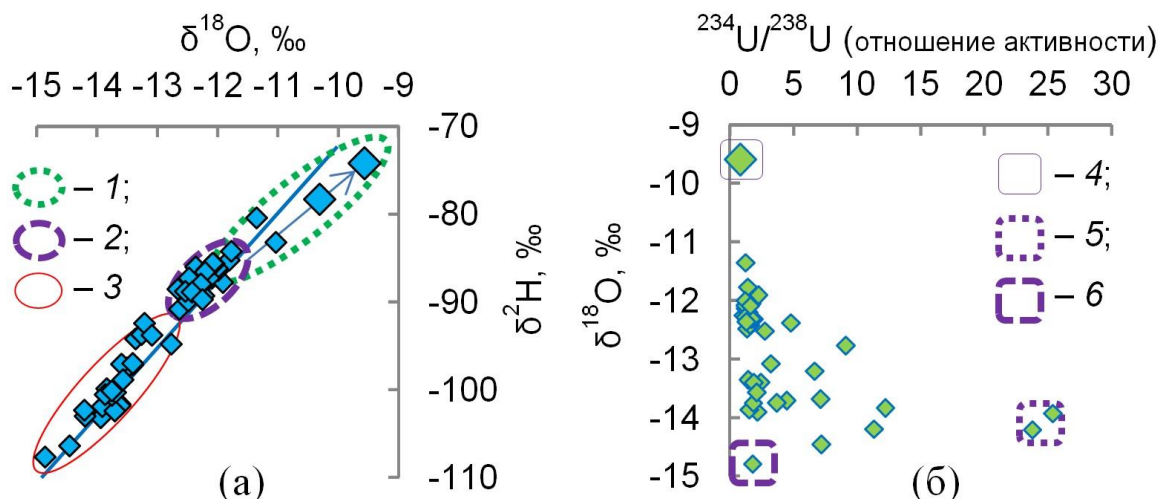
1) современные грунтовые воды, вскрываемые родниками, колодцами, мелкими скважинами и поверхностные воды ( $\delta^{18}\text{O}$  от -9.60 до -12.0 ‰ и  $\delta\text{D}$  от -74.7 до -88.0 ‰);

2) молодые подземные воды, имеющие возраст несколько выше 100 лет ( $\delta^{18}\text{O}$  от -11.6 до -12.9 ‰ и  $\delta\text{D}$  от -85.0 до -91.0 ‰, тритий отсутствует) на участках, где водоносные горизонты уже перекрыты региональными водоупорами, сплошность которых, однако, частично нарушена переуглубленными речными палеоврезами;

3) подземные воды с существенным возрастом (условно «древние»), возможно, до 10–12 тыс. лет ( $\delta^{18}\text{O}$  от -12.80 до -14.86 ‰ и  $\delta\text{D}$  от -91.0 до -110.3 ‰), так как наиболее легкие изотопные составы близки к характеристикам воды в Балтийском ледниковом озере.

Для современных вод (минерализация до 0,6 г/л) наилучшей меткой является тритий, который в настоящее время имеет практически исключительно антропогенное происхождение. Для них же характерны практически равновесные составы урана ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,0-1,3$ ). Среди современных вод выделяется вода Ладожского озера (значки увеличенного размера на рисунке), которая отмечена неравновесным изотопным фракционированием за счет испарения (на диаграмме  $\delta\text{D}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  точки смещены вправо-вверх относительно начального состава осадков). Для западного берега озера отмечается более существенное влияние испарения (крайняя правая-верхняя точка на левой диаграмме рисунка), чем для восточного, что согласуется с климатическими характеристиками территории.

### СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД



**Рис. Соотношение между дейтерием и кислородом-18 (а), а также изотопным составом растворенного урана и кислородом-18 (б) в подземных и поверхностных водах Ленинградской области и запада Карелии (лето 2022 г.): 1 – современные подземные и поверхностные воды –, (стрелка соответствует тренду изменения изотопного состава воды при испарении, крайние точки увеличенного размера – Ладожское оз.); 2 – воды с возрастом свыше 100 лет (отсутствует третий); 3 – воды с возрастом до 10–12 тыс. лет (наиболее легкие изотопные составы отражают возможное влияние Балтийского ледникового озера); 4 – современные пресные воды; 5 – «возрожденные» (талые мерзлотные) воды; 6 – воды, близкие по составу к воде Балтийского ледникового озера; прямая на левой диаграмме – локальная линия метеорных вод для современных осадков**

Воды с самым легким изотопным составом включают два компонента 1) «возрожденные» (талые мерзлотные) воды и 2) воды, имеющие признаки влияния Балтийского ледникового озера (12,6–10,3 тыс. лет назад), в котором изотопный состав кислорода достигал величин  $\delta^{18}\text{O}$  от -15 до -22 ‰ [10]. Как и предполагалось, «возрожденные» воды имеют аномально высокие избытки урана-234 ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  до 25,4), при этом они оказываются не самыми изотопически легкими ( $\delta^{18}\text{O}$  от -13,9 до -14,2 ‰ и  $\delta\text{D}$  от -102,4 до -103,2 ‰). Последнее объясняется тем, что воды, подвергшиеся в период похолодания замораживанию в подземных условиях, поступили в водоносные горизонты до начала или в самом начале похолодания. В водах, имеющих признаки влияния Балтийского ледникового озера, изотопный состав урана только слегка отличается от равновесного ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,5\text{--}2,3$ ). Естественно, о возрасте «возрожденных» вод можно говорить только условно, так как таяние мерзлоты происходило в голоцене на достаточно длительном промежутке времени.

И «возрожденные» воды и воды с признаками влияния Балтийского ледникового озера являются пресными или со слегка повышенной до 1,2 г/л общей минерализацией. Все три компонента современные, молодые и «древние» воды, отличаются концентрациями сульфатов и магния.

Таким образом, регион, выбранный для исследования, исходя из анализа палеогеографических реконструкций и гидрогеологических условий, однозначно подтвердил предположение о решающем влиянии долговременного промерзания геологического разреза на появление избытков урана-234 в «возрожденных» водах. Химические характеристики воды, по-видимому, отражают влияние криогенной метаморфизации. Для исследуемого региона планируется выполнить радиоуглеродное датирование воды с целью получения возрастной модели.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №20-77-10057 «Диагностика деградации мерзлоты на базе изотопных трассеров ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $\delta^{18}\text{O} + \delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C} + ^{14}\text{C}$ )».

#### Литература

- Виноград Н. А. Особенности формирования подземных вод основных эксплуатируемых водоносных горизонтов Санкт-Петербурга и окрестностей по данным о химическом и изотопном составе [Текст] / Н. А. Виноград, И. В. Токарев, Т. А. Строганова // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. – 2019. – Т. 64. – Вып. 4. – С. 575–597.
- Водообмен в краевых частях Балтийского щита и прилегающих артезианских бассейнах по изотопным и химическим данным (научные и прикладные аспекты). Карельский перешеек [Текст] / Г. Ю. Воронюк, Г. С. Бородулина, И. А. Крайнюкова, И. В. Токарев // «Труды Карельского научного центра». Серия «Лимнология». – 2016. – № 9. – С. 46–56.
- Изучение поведения  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$  и  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  изотопных систем в посткриогенный период на численных моделях фильтрации [Текст] / И. В. Токарев, И. Л. Хархордин, В. А. Поляков, В. А. Румянцев, А. И. Тихонов // Тезисы международной конференции «Приоритетные направления в изучении криосферы Земли. 25–28 мая 2005 г., Пушкино». – С. 54–55.
- Поляков В. А. Изучение изменений гидрохимии и ресурсов подземных вод прибрежных водозаборов в Эстонии по изотопным данным [Текст] / В. А. Поляков // Тезисы Всесоюзной конференции по гидрогеологии. – Звенигород. – 1991. – С. 60–62.
- Токарев И. В. Неравновесный уран ( $^{238}\text{U}$ – $^{234}\text{U}$ – $^{230}\text{Th}$ ) как индикатор глобальных климатических вариаций. Крупные водоемы [Текст] / И. В. Токарев // Учёные записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Серия «География. Геология». – 2020. – Т. 6 (72). – № 3. – С. 402–424.
- Чалов П. И. Изотопное фракционирование природного урана [Текст] / П. И. Чалов. – Фрунзе: «Илим», 1975. – 204 с.
- Чердынцев В. В. Уран-234 [Текст] / В. В. Чердынцев. – М.: «Атомиздат», 1967. – 238 с.