

О ВЛИЯНИИ ДИФФУЗИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД.

В.П.Макаров

Московский государственный геологоразведочный университет

litolog@msgpa.ru

On the basis of studying isotope structure N and O superficial and underground waters of a various nature and various regions of the world it is established, that formation of isotope structure of underground waters is determined by phase transition in system a liquid of pairs and depends on temperature and a mineralization. This process is complicated diffusion of molecule HDO. Intensity of influence changes over a wide range, does not depend on a mineralization and is connected to permeability of breed. The criterion of an estimation of mixing up components is developed also at formation of underground waters.

Знание изотопного состава O и H природных (подземных, поверхностных, атмосферных) вод способствует анализу условий их формирования. Составная часть изучения ПрВ - анализ механизмов формирования воды и ее источников на основе изучения изотопного состава O и H воды. Изотопный состав подземных вод и использования его для решения прикладных задач гидрогеологии - темы многих исследований. К их недостаткам относится игнорирование температуры (Т), минерализации (М), диффузии изотопных компонентов, состава (С) равновесного воде природного соединения, хотя их влияние отмечается во многих работах.

Вывод новых типов изотопных геотермометров [15] позволил по-иному взглянуть на особенности распределений изотопов H и O в природных водах. Согласно многочисленным исследованиям, например, [1], выполняется уравнение (1). По

$$\delta D = s\delta^{18}O + A, \quad (1)$$

данным [15] у прямой (1), построенной по пробам воды, отобранным в изотермических условиях, угловой коэффициент s зависит от T и определяется равенством $s = (\ln\alpha_{HT}(*H_2O - C_H)) / (\ln\alpha_{OT}(H_2O* - C_O)) = f_H(T)/f_O(T)$, где α_{HT} и α_{OT} - показатели термодинамического фракционирования изотопов H и O между водой и изотопно равновесным ей соединением соответственно C_H и C_O ; (*) отмечает изотопно обменивающийся элемент; $f_H(T)$ и $f_O(T)$ - их температурные функции. При отсутствия наложенных процессов $T_{изм} = T_{из}$ (изм- измеренные, из- изотопные). При участии, например, диффузии, равенство нарушается, что служит основой для установления влияния этого фактора. При выполнении работ получены результаты.

1. Природные пути движения водных потоков - аналоги фильтрационных колонн (Шемля М., Перье Ж, 1980). Отрезок пути, при прохождении которого под влиянием диффузии произойдет разделение изотопов на величину α_d , называется теоретической тарелкой; общее разделение равно $\alpha_d^{n(m)}$, где n или m - число тарелок, характеризующих глубину диффузионного фракционирования [16] соответственно изотопов H и O. При совместном действии α_T и α_d общее разделение изотопов α опишется равенством $\alpha = \alpha_T \times \alpha_d$. (Giggenbach W.F., 1978; Ehhalt D., Knott K, 1965). В результате имеем:

$$s = \ln\alpha_{HT}(*H_2O - C_H) + m \ln\alpha_{Hd} \\ s = \ln\alpha_{OT}(H_2O* - C_O) + n \ln\alpha_{Od} \quad (3)$$

Тогда уравнение для определения величин n и m имеет вид $(T^{\circ}K)_{изм}^3 = (2,6 - 0,28s)10^9 / [(24,3 + 9n) - (1,8 + 15,9m)s]$.

Как правило, для изотопов кислорода $m = 0$, тогда $n = 0,2s + 10^9 [(2,6 - 0,28s)/9(T^{\circ}K)^3] - 2,7$.

2. При наличии большого количества выборок, описываемых уравнением (1), по аналогии с можно рассмотреть зависимость вида (6) (Сорокин Н.Д. 1992.), в которой параметры A и s являются уже переменными.

$$A = ks + D*, \quad (6)$$

Параметры $k = -\delta^{18}\text{O}_0$ и $D^* = \delta D_0$ описывают изотопный состав общей для выборок примесной компоненты, решая тем самым задачу о смешении вод.

А. Эталон. Изучен изотопный состав Н и О дождей бассейна р. Амазонки (Longinelli A., Edmond J.M. 1983.) (влажный климат) и Европы (континентальный с пониженной влажностью климат); поверхностных вод Канадского щита (Frappé S.K. et al, 1984) (область умеренно континентального климата) и Турции (Senturk F., et al, 1970) (повышенная сухость), опыты по испарению воды из открытых водоемов. Выявлен вклад диффузии в формирование изотопного состава вод. Глубина диффузионного фракционирования изменяется в пределах 0-6 и пропорциональна сухости климата.

Б. Эталон. Изучены подземные воды Украины. Воды Украинского Полесья ([Ветштейн В.Е. 1974]) находятся в четвертичных песках (наиболее проницаемые породы). Днепровско-Донецкая впадина - рассолы Cl-Ca-типа высокой степени метаморфизма, залегающие либо в песчаниках, либо в глинистых и известково-глинистых песчаниках карбона (Ветштейн В.Е. и др., 1973). Изучены также материалы по составу воды, принудительно пропущенной через Na-монтмориллонитовую глину (Coplen T.V., Hanshaw B.V., 1973). Этот анализ подтверждает связь изотопного состава воды со значениями М и Т: чем они больше, тем больше δD и δO ; параметр n обратно пропорционален значениям проницаемости.

В. Изучен изотопный состав 112 водоносных объектов различной природы. За эталон приняты воды: метеорные (МТВ), океанические (ОКВ) и предположительно магматогенные (МГВ) (Н.Р. Taylor, 1974) - конденсаты магматических газов вулканов (Менделеева, Эбеко, Авача, Толбачинского). В 96 случаях получены зависимости (1). Величина М в них меняется в широких пределах. По составу воды в основном Cl-Na-типа, реже сульфатные, еще реже гидрокарбонатные (содовые). В отдельных случаях вместо Na фигурирует Ca. В Cl-Na-водах (табл.5) с ростом М увеличиваются средние значения δO и δD , хотя и не всегда четко. Подобные связи уже обсуждались ранее [1; 10; Селецкий Ю.Б., и др. 1973]. Замена Na на Ca увеличивает δO и δD ; ионы SO_4 и HCO_3 в одних случаях уменьшают δO и δD (Колодий В.В., Койнов И.М. 1984); в других - соотношения обратные (Селецкий Ю.Б., и др. 1973). Величина М и состав вод не влияют на значение n .

На диаграмме в координатах ($\delta O - \delta D$) большая часть точек ложится в полосу, ограниченной прямой Крейга (ПрК) и прямой (обозначим ее через А) с параметрами $\delta D = 8,16\delta O - 2,45$, проходящей через ОКВ. Выделяется также группа точек, обобщаемая прямой Б с параметрами $\delta D = 8,21\delta O - 43,5$. Изотопные Т соответствуют примерно 45°C , согласующиеся, в целом, со средними значениями измеренных Т. В область МГВ попадают только воды- конденсаты пара, Большого трещинного Толбачинского извержения (БТИ) (Меняйлов И.А., и др. 1981).

В распределении средних значений изотопных составов вод проявилась структура, главным элементом которой является наличие групп А и Б выборок, распределенных по изотерме. И если группа А совпадает с распределением метеорной природы, то основа группы Б пока не ясна. Все эти воды располагаются между эталонными МТВ и МГВ; не удалось выявить критерии, оценивающие участие эталонов в образовании вод.

Влияние диффузии не ощущается в 7,3% выборок. Как правило, эти воды (например, воды ДДВ) располагаются в пористых песках. С уплотнением водовмещающих пород параметр n возрастает, причем значение $n > 0$ характерно для подавляющего большинства (79,2%) объектов. Основная масса проб с $n < 0$ (13,5%) располагается в области очень низких значений δO и δD .

Выделена группа "квасимагматических вод", распределенная вдоль прямой БТИ. Основное скопление точек описывается прямой с общей примесной компонентой $\delta O_0 = -7,94$ и $\delta D_0 = -60,0\%$. Из близости ее к ПрК и точке МТВ следует, что для значи-

тельной части вод одной из примесных компонент являются МТВ. Отдельные скопления содержат примесные компоненты составов соответственно $\delta O_o = -15$ и $-23,8$ и $\delta D_o = -130$ и -193% .

Ближкие значения δD_o установлены в конденсатах Южного прорыва БТИ. Прямой БТИ соответствует примесная компонента, по составу близкая пару Толбачинского извержения. К ней также тяготеют точки из объектов Вост.- Сибирского, Илийского и Аму-Дарьинского артезианских бассейнов (АБ) в терригенах и карбонатах Т, J и К, вод Q- отложений Украинского Полесья. Воды БТИ в качестве примеси содержат и МТВ.

Формирование изотопных составов ПВ объясняют несколько гипотез.

1. Влияние вмещающих пород через изотопный обмен (Craig H., 1966). Гипотеза не согласуется с экспериментами Е.А. Донцовой и А.Б. Трофимова и имеет только исторический интерес.

Вероятно, можно говорить о косвенной связи изотопного состава вод с породами, проявленной через связь первых с минерализацией воды. Либо (Власова Н.К., Валяшко М.Г. 1971; Гуревич В.И. 1963; Кисин И.Г., Пахомов С.И. 1970) "... возникновение вод ... в условиях температур порядка 25-125°C и более является закономерным результатом химического взаимодействия седиментационных вод и рассолов морского и лагунного происхождения с вмещающими породами известкового и глинистого состава" [Гуревич В.И. 1963].

Кроме того, не противореча первым, возможно образование М в результате ультрафильтрации (Coplen T.V., Hanshaw B.V., 1973): с уменьшением размеров пор водовмещающих пород происходит возрастание общей М воды в результате отстаивания гидратированной молекулы растворенного вещества относительно молекулы воды.

2. Гипотеза смешения вод (ГСВ) различного генезиса (Craig H., 1966) пользуется наибольшей популярностью среди отечественных гидрогеологов, хотя **доказательств она не имеет**. При кажущейся очевидности она содержит ряд недостатков: **а)** в каждом конкретном случае полностью отсутствуют доказательства самого факта смешения и смешиваемых компонентов; **б)** полное игнорирование влияния Т, М, состава пород и вод, проницаемости пород, хотя для решения задачи о смешении нужны поправки, снимающих влияние этих факторов; **в)** нет четких определений эталонов и критериев их различия. Например, эталонный состав МТВ определяется одной точкой. Однако, анализ этих данных показывает широкие пределы их изменения; **г)** некорректность формул для расчета долей смешения. Так (Ветштейн В.Е. 1982) величина смешения М определяется по формуле $M_o = (\delta O_i - \delta O_M) / (\delta O_o - \delta O_M)$, где δO_i – координата текущей точки (пробы), δO_M и δO_o – эталонные значения соответственно МТВ и ОКВ (или МГВ). Однако, она не согласована с аналогичным уравнением в гидрогеологии, использующим общую М, а также контрольной формулой $M_H = (\delta D_i - \delta D_M) / (\delta D_o - \delta D_M)$, которые должны давать одинаковые оценки смешения; **д)** полностью отсутствует контроль достоверности выводов о смешении. Сопоставление M_o с формулой Осмонда (Osmond J.K, et al, 1974) показывает, что M_o имеет иной, чем ей приписывается, смысл: она отражает смешение растворенных в воде вещества из различных потоков.

Указанные недостатки вызвали многозначность интерпретации изотопных данных, что уже отмечалось в печати (например, Л.К. Гуцало, 1980), и противоречие с геологическими данными (Г.С. Рипп, 1979). Известны попытки отдельной интерпретации изотопов (R.N. Clayton et al, 1966; L.P. Knouth et al, 1976), что является ошибкой.

3. Формирование изотопного состава происходит в результате конденсации воды из атмосферного пара (осадочный эффект по Г. Крейгу ([Craig H., et al, 1963; Craig H., 1966) с изотопным обменом между паром и осаденной водой. На границе атмосферы

и водной поверхности транспорт вещества будет подчиняться указанным закономерностям с проявлением диффузионной компоненты при фракционировании изотопов.

Что касается ПВ, то для них, в основном, применяются две первые гипотезы, хотя ряд авторов, например, (Hitchon В., Friedman I. 1969; Соифер В.А. и др., 1973), также обращался к осадочному эффекту. Интересны попытки учета наложенных эффектов, прежде всего диффузионных процессов (Ветштейн В.Е. 1982). Достаточно развитые теоретически, описанные представления, имеют ряд недостатков, в частности, отсутствие критериев учета влияния диффузии при решении обратной задачи для конкретных объектов. Нечеткая интерпретация наложенных эффектов привела к ошибочной трактовке свободного члена в (1): его отклонение от $A=10$ в уравнении ПрК объяснялось проявлением неравновесности

4. Конвективное перемещение компонентов вместе с движущейся жидкостью и диффузионный перенос вещества при наличии градиента концентрации, который существенен при малых скоростях движения потока [5]. Интенсивность фильтрации вместе с соотношениями скоростей конвективной и диффузионной компонент определяются проницаемостью пород: при хорошей проницаемости будет преобладать конвективный, при плохой- диффузионный перенос. Водовмещающие породы подразделяются [21] на проницаемые (гравий, песок), в них преобладает конвективный перенос; слабопроницаемые (песчаники), в которых начинает проявляться диффузия; и непроницаемые (глины) породы с существенной ролью диффузионной компоненты.

Сопоставление существующих гипотез о формировании изотопного состава ПрВ с результатами исследований показывает, что изотопный состав эталонных вод определяется фазовым переходом в системе жидкость-пар через изотопный обмен, а величина s в (1) (так называемый "кислородный сдвиг" (Craig H., 1966)) в первую очередь обусловлен T этого перехода. При этом большую роль начинают играть наложенные процессы, в частности, диффузия. Полученные данные подтверждают вывод Г.Крейга о роли последней в формировании изотопного состава воды. Сопоставление проницаемости пород с параметрами изотопных распределений выявляет четкую связь между ними: диффузионного переноса нет в песках с максимальной проницаемостью. Наиболее интенсивный диффузионный перенос установлен в глинах, для которых типичны минимальные параметры проницаемости.

Формирование изотопного состава ПВ также определяется фазовыми переходами в системе жидкость-пар и зависит от T и M . В подавляющем большинстве случаев процесс осложняется диффузией прежде всего молекулы H_2O . Интенсивность (n) этого влияния колеблется в широких пределах при отсутствии связи между n и величиной и составом минерализации. Ясно, что по изотопному составу воды нельзя определить непосредственно как самое смешение, так и доли смешанных вод. Явления фазового перехода, дополненные диффузионными процессами, влиянием T и M , скрывают особенности вод, вызванные этим смешением. В случае же установления факта смешения вод разного состава измерителем может быть только величина M , независимая от факторов, влияющих на изотопный состав вод.

Литература:

1. *Природные изотопы гидросферы.*-М.:Недра,1975.-С.277.
2. *Гидрогеология.*-М.:изд. МГУ,1984.-С.315.
3. *Исследование природных вод изотопными методами.*-М.:Наука,1981.-С.259.
4. *Макаров В.П.* Способ определения температуры образования природных соединений. //Бюлл. изобр. откр.,1987.-N19-С.192.
5. *Макаров В.П.* Способ определения глубины диффузионного фракционирования изотопов элементов природных соединений. //Бюлл. изобр. откр., 1986.- N.36- С.197.
6. *Физико-математические основы фильтрации воды.*- М.: Мир, 1971.-С.