

природные изотопы гидросферы

Под общей редакцией
доктора техн. наук, профессора
В. И. ФЕРРОНСКОГО

МОСКВА «ПЕДРА» 1975



Природные изотопы гидросферы. М., «Недра», 1975. 280 с. Авт.: В. И. Ферроуский, В. Т. Дубинчук, В. А. Поляков, Ю. Б. Селецкий, В. М. Кушцов, А. В. Якубовский.

В работе приведены фактические данные о содержании стабильных и радиоактивных изотопов космогенного и радиогенного происхождения, оценены закономерности их распределения в природных водах; рассмотрены физико-химические основы фракционирования изотопов и основные процессы, приводящие к разделению изотопов водорода и кислорода в природных водах, условия изучения движения воды в океане, взаимосвязь океана с поверхностными водами континентов, формирования и генезиса подземных вод на основе использования данных об изотопном составе. Приведены данные о распределении концентраций трития и углерода-14 в природных водах и использовании этих данных для датирования природных вод и для решения других научных и практических задач.

Изложены основы разделения радиогенных радиоактивных элементов и изотопов в природных водах и методы определения возраста природных вод и осадков по изотопам тяжелых радиоактивных элементов. Рассмотрена проблема происхождения гидросферы Земли на основе анализа данных об изотопном составе различных типов природных вод. Сделан вывод о конденсационной природе происхождения гидросферы на последнем этапе формирования Земли как планеты.

Книга предназначена для научных работников и специалистов, занимающихся использованием природных изотопов для решения научных и практических задач в области гидрологии, гидрогеологии, океанологии, метеорологии, геохимии и космохимии. Она может быть полезна и для студентов вузов.

Табл. 68, илл. 91, список лит. — 373 назв.

Природные изотопы являются глобальным индикатором процессов движения воды в гидросфере. Поэтому интерес ученых к их использованию при решении проблем глобального водообмена постоянно возрастает. В силу планетарного характера закономерностей распределения природных изотопов в гидросфере большое значение для развития этого нового научного направления приобрело международное сотрудничество ученых разных стран. Важная роль в организации такого сотрудничества по использованию природных изотопов в гидрологии и гидрогеологии в период проведения Международного гидрологического десятилетия (МГД) 1964—1974 гг. принадлежит ЮНЕСКО и МАГАТЭ, а в Советском Союзе — Национальному комитету СССР по МГД и ГКАЭ СССР.

Идея написания настоящей работы возникла в связи с участием авторов в осуществлении программы МГД. Завершению этой программы в 1974 г. и посвящается настоящий труд.

Отдельные главы книги написаны: глава I — В. А. Поляковым при участии Ю. Б. Селецкого, глава II — Ю. Б. Селецким и В. И. Ферронским, глава III — В. И. Ферронским при участии В. А. Полякова и Б. В. Карасева, глава IV — В. М. Купцовым, глава V — В. И. Ферронским, глава VI — А. В. Якубовским и Н. В. Исаевым, глава VII — В. Т. Дубинчуком при участии В. А. Полякова и В. М. Купцова.

Авторы считают своим приятным долгом выразить признательность

заведующему кафедрой гидрогеологии МГРИ им. С. Орджоникидзе доктору геолого-минералогических наук В. М. Швецу за ценные рекомендации по содержанию и построению книги. Они благодарны также В. И. Якубовской за большую помощь в подготовке и оформлении рукописи.

Авторы отдают себе отчет в том, что сложность проблемы в целом и широкий круг затронутых вопросов, а также первый опыт выноления обобщений по данной теме и изложение некоторых новых взглядов, появившихся в связи с анализом обширных экспериментальных данных по распределению природных изотопов в глобальном масштабе, не могли не отразиться на полноте и содержании сделанной работы. Так как авторы продолжают работать в данном направлении, они будут весьма благодарны читателям за замечания и предложения. Замечания просят направлять по адресу: Москва, Садово-Черногорская 13/3, Институт водных проблем АН СССР, или Москва, Б. Ордынка, 32, ВСЕГИНГЕО.

Использование природных радиоактивных и стабильных изотопов стало одним из современных методов исследования в геологии, геохимии, космохимии, гидрологии, гидрогеологии, метеорологии, океанологии и других естественных науках.

Вода является уникальным природным образованием. Наряду с другими известными свойствами, лишь вода сохранила в глобальном масштабе свое состояние во всех трех фазах: газообразном, жидком и твердом. Учитывая условия распределения в гидросфере природных изотопов воды, познание глобальных и региональных закономерностей ее движения на основе использования природных изотопов может привести к важным результатам.

Успешному развитию исследований природных вод с помощью стабильных и радиоактивных изотопов, начало которым было положено в 40-е годы, в значительной мере способствовали работы В. И. Вернадского, А. П. Виноградова, В. В. Чердынцева, В. Либби, Г. Юри, С. Эпштейна, И. Фридмана, Г. Крейга и других советских и зарубежных ученых. Важный вклад в развитие этих работ в нашей стране сделан коллективами ученых научно-исследовательских институтов ВНИИЯГГ, ГЕОХИ, ВСЕГИНГЕО, ИВП АН СССР, ИФХ АН УССР и других организаций.

К природным изотопам, которые используют для изучения природных вод, относятся стабильные изотопы водорода и кислорода, входящие в состав молекул воды, радиоактивные изотопы космогенного происхождения — тритий, углерод-14, кремний-32 и другие, а также радиогенные изотопы уран-ториевых рядов, являющиеся свидетелями зарождения и эволюции гидросферы и участвующие в движении воды. Кроме того, в природных водах находятся многие растворенные и взвешенные минеральные и органические вещества, стабильные и радиоактивные изотопы которых несут богатую информацию о природных процессах, протекающих в гидросфере. Последние, однако, еще мало изучены и являются предметом дальнейших исследований.

Изучение закономерностей распределения стабильных и радиоактивных изотопов в природных водах, оценка влияния природных факторов, обуславливающих эти закономерности, и интерпретация гидрологических, гидрогеологических, метеорологических процессов на основе данных о содержании различных изотопов в воде для установления ее генезиса, эволюции и времени движения в природном резервуаре составляет основное содержание исследований по использованию этих изотопов в изучении природных вод.

Теоретической основой распределения изотопных отношений водорода и кислорода в природных водах являются закономерности разделения молекул воды при ее фазовых переходах в системе газ—жидкость—твердое тело. При разделении изотопов кислорода существенная роль принадлежит процессам изотопного обмена при взаимодействии воды с кислородсодержащими соединениями и в первую очередь с минералами горных пород и газов.

Работами многих исследователей установлено, что вода основного резервуара гидросферы — океана обладает весьма постоянным изотопным составом. Для нее среднее отношение изотопов кислорода $O^{18}/O^{16} = 0,1933$ ат.%, а изотопов водорода $D/H = 0,0158$ ат.%, что соответствует среднему изотопному

составу гидросферы в целом. Найдено также, что средний изотопный состав океана остается постоянным на протяжении длительного геологического времени. Наблюдаемые малые региональные отклонения изотопного состава океанических масс воды от среднего значения связаны с непрерывным процессом испарения воды с поверхности океана, в результате чего его поверхностный слой все время обогащается тяжелыми изотопами. Постоянство изотопного состава океана в целом во времени поддерживается за счет баланса испаряющейся воды и осадков, включая сток с континентов, и непрерывного смешения всей океанической воды. Экспериментальное изучение закономерностей распределения изотопных отношений водорода и кислорода воды океана существенно дополняет данные по распределению ее солености и создает более надежную основу изучения динамики воды океана в глобальном масштабе.

Нужно отметить, что распределение изотопного состава воды мирового океана еще слабо изучено, и здесь имеется богатое поле деятельности для дальнейших исследований.

Изотопный состав атмосферной влаги и поверхностных вод континентов подвержен наибольшим колебаниям из-за значительных широтных и высотных температурных изменений во времени. Связанные с этими факторами закономерности пространственно-временного распределения изотопного состава атмосферной влаги и поверхностных вод являются основой интерпретации изотопных данных для выяснения условий глобального влагооборота в природе. В настоящее время накоплен богатый фактический материал по изотопному составу атмосферных осадков в масштабе всего земного шара. Эти данные получены в результате систематических измерений концентраций дейтерия и кислорода-18 в осадках, отбираемых на глобальной сети станций МАГАТЭ/ВМО. Они публикуются Международным агентством по атомной энергии и доступны для использования специалистами.

Распределение изотопного состава подземных вод представляет наиболее сложную картину из-за сложности процессов их образования в прошлом. Интерпретация данных об их изотопном составе с позиций условий разделения изотопов в природе дает ключ к пониманию процессов формирования подземных вод за геологическое время. Наиболее важный вывод, который следует из рассмотрения изотопного состава подземных вод, состоит в том, что их формирование протекало в результате смешения в разных пропорциях древних вод морского генезиса с метеорными водами более поздних эпох. Признаки присутствия в их составе вод ювенильного происхождения отсутствуют.

Поступление космогенных радиоактивных изотопов в природные воды определяется условиями их образования и смешения в атмосфере.

Исследования, проведенные на основе анализа данных многолетних наблюдений за выпадениями трития в атмосферных осадках на глобальной сети станций МАГАТЭ/ВМО, позволили установить, что воздушные массы атмосферы весьма тщательно перемешиваются. Особенно ценный материал по распределению трития в атмосферной влаге дали результаты наблюдений за выпадениями в дождевых осадках трития, образовавшегося в больших количествах при испытаниях термоядерных бомб до 1963 г. Эти наблюдения дали возможность выявить общие закономерности распределения трития в глобальном масштабе в атмосферной влаге, океане и поверхностных водах. Важные исследования в том же плане выполнены и по изучению распределения в природных водах углерода-14. Космогенные радиоактивные изотопы оказались прекрасным глобальным индикатором для изучения движения природных вод во времени.

Радиогенные изотопы уран-торпевых рядов, период жизни которых соответствует времени существования гидросферы и Земли в целом, до последнего времени использовались, как правило, для геохронологии. Однако исследование по изучению их распределения в природных водах показали, что они являются весьма ценным индикатором процессов движения природных вод как в глобальном, так и в региональном масштабе за длительное геологическое время. Надо полагать, что дальнейшие работы в этом направлении, и особенно по оценке баланса радиогенных изотопов, сыграют важную роль в раскрытии основных этапов эволюции гидросферы.

В предлагаемой работе сделана первая попытка обобщения имеющихся многочисленных отечественных и зарубежных работ, включая и собственные работы авторов, по изучению природных стабильных и радиоактивных изотопов гидросферы. При этом рассмотрены теоретические основы их распределения в природных водах и возможные области приложения накопленных данных для изучения процессов движения воды в гидросфере, а также изложены методические и технические вопросы определения содержания стабильных и радиоактивных изотопов в воде. На основе анализа количественных данных об изотопном составе различных типов природных вод, включая результаты исследования метеоритов и лунных пород, предпринята попытка обсудить одну из наиболее сложных проблем воды — происхождение гидросферы Земли. Сделанный вывод о конденсационном характере происхождения гидросферы не согласуется с существующими представлениями о ювенильной (дегазационной) природе ее образования. Это позволяет говорить о возможном процессе образования самой Земли путем последовательной конденсации ее исходного газопылевого вещества. Такой процесс мог иметь место, если разогрев вещества Земли происходил не после образования твердой планеты, а в процессе его сгущения за счет возрастания гравитационной энергии. Возможно, данный вывод послужит поводом для новых дискуссий и дальнейших исследований, направленных на решение этой фундаментальной проблемы.

Теоретические основы и экспериментальные исследования

Глава I

Формирование изотопного состава воды в природе

Некоторые свойства воды и растворов

Все природные воды в физико-химическом смысле являются водными растворами различных неорганических и органических соединений. Они содержат также растворенные газы, коллоидные и взвешенные частицы веществ органического и неорганического происхождения и множество видов микроорганизмов. В связи с этим при рассмотрении динамики воды в природе и при изучении фазовых превращений природных вод, приводящих к фракционированию изотопов воды, следует оперировать физико-химическими константами не чистой воды, а растворов заданного состава и концентрации, которые характерны для того или иного типа природных вод.

В общем виде фазовые превращения в однокомпонентной системе описываются уравнением Клапейрона—Клаузиуса:

$$\frac{\sigma p}{\sigma T} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}, \quad (1)$$

где T и p — температура и давление фазового превращения;

ΔV — молярное изменение объема при данном превращении;

ΔH — молярная теплота фазового превращения (плавления, испарения и т. д.).

Уравнение (1) применимо лишь к обратимым процессам и является уравнением кривых в координатах p, T , соответствующим двухфазным равновесиям [53]. Для большинства процессов фазовых превращений $\partial p / \partial T > 0$. Исключение составляет лишь фазовый переход воды лед—жидкость, а также очень небольшое число других веществ (висмут, галлий, германий). Схематичная диаграмма состояния воды в координатах p, T приведена на рис. 1. Линия TA соответствует давлению пара жидкой воды, линия TC — давлению пара льда, линия TB определяет зависимость температуры плавления льда от давления. Линия TB имеет отрицательный угловой коэффициент, что соответствует уменьшению температуры плавления льда с возрастанием давления ($\partial p / \partial T < 0$). Точка T называется тройной точкой состояния равновесия. Она отвечает температуре и давлению, при которых возможно осуществление трех фаз: лед—жидкость—пар. Для воды эта точка соответствует давлению 610,38 Н/м² и температуре $-0,0076^\circ \text{C}$; 0°C соответствует температуре таяния льда, находящегося под давлением $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$. Пунктиром нанесена линия равновесия пар—переохлажденная вода, поскольку сверхчистая вода допускает переохлаждение до -50°C .

Точка K на диаграмме соответствует критическим значениям p и T . Для воды критическое значение давления $p_{кр} = 2,21 \cdot 10^7$ Н/м² и критическая температура $T_{кр} = 374,2^\circ \text{C}$. При этих параметрах вода имеет плотность 0,324 г/мл (критическая плотность). Критической точке на ветви TK (см. рис. 1) будут соответствовать такие температура и давление, при которых различие между жидкостью и паром полностью исчезает. Наличие критической температуры у жидкостей было открыто Д. И. Менделеевым в 1860 г. В критической точке кривая в координатах p, T обрывается. Действительно, подстановка значений $T = T_{кр}$, $H_{газ} = H_{жидк}$ и $V_{газ} = V_{жидк}$ в уравнение (1) обращает его правую часть в неопределенность, что означает разрыв в непрерывности функции $p = f(T)$. В критической точке все свойства существующих фаз одинаковы. При температурах $T \gg T_{кр}$ вода при любом давлении не может существовать в виде жидкости и газа. В отличие от жидкой фазы твердая фаза (лед) теоретически может существовать при $T > T_{кр}$. Однако переход пара в твердое тело при таких температурах может происходить лишь при очень высоких давлениях. Все сказанное о критических параметрах воды относится только к чистой воде, т. е. к однокомпонентной системе.

Природные воды с термодинамической точки зрения являются сложными многокомпонентными растворами. Поэтому для подземных вод даже на глубине нескольких десятков километров существование жидких водных растворов в равновесии с паром, а точнее, с подкритической фазой. Состояние воды при высоких давлениях показано на рис. 2.

Фракционирование, миграция и накопление стабильных и радиоактивных изотопов, входящих в состав молекул самой воды и растворенных в ней веществ, определяются свойствами водных растворов, которые в свою очередь являются функцией химического состава раствора, его температуры и давления. Для лучшего понимания процессов, приводящих к разделению изотопов в природных условиях, рассмотрим кратко некоторые вопросы теории растворов.

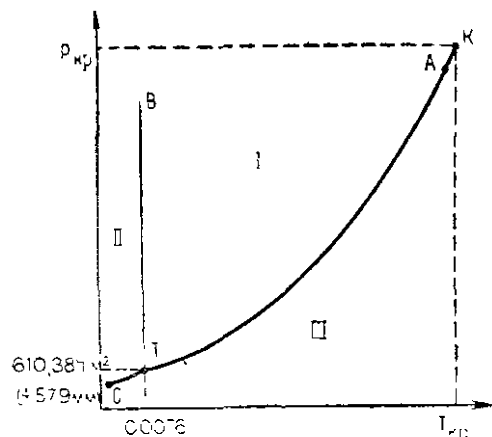


Рис. 1. Схематическая диаграмма состояния воды (p, T диаграмма):

I — область существования жидкой воды, II — область существования пара; III — область существования льда в газообразном состоянии

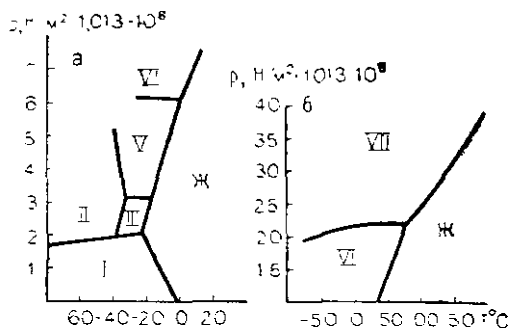


Рис. 2. Диаграмма состояния воды при высоких (а) и при сверхвысоких (б) давлениях.

Плотность модификаций льда (в г/мл): I — 0,92; II — 1,12; III — 1,03; V — 1,09; VI — 1,13; VII — 1,46; Ж — область существования жидкой воды

Раствором называется гомогенная система (твердая, жидкая или газообразная), состоящая не менее чем из двух веществ [68]. С термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны, поэтому давление раствора на растворитель и растворенные компоненты носят условный характер.

Понятие активности и коэффициента активности [57]. Понятие активности было введено в термодинамику реальных растворов Льюисом в 1905—1908 гг. При термодинамических расчетах состояния реальных систем аналитическая концентрация данного компонента заменяется его активностью, равной концентрации этого компонента в идеальной системе. Введение величины активности позволяет описывать поведение реальных растворов уравнениями состояния, выведенными для идеальных систем. В этом случае сохраняется вид функциональной зависимости между параметрами при замене концентрации компонентов их активностями. В частности, замена концентрации вещества в растворе его активностью дает возможность применять идеальные растворы к реальным системам.

Активность a является функцией концентрации c и отличается от нее на некоторый множитель γ , называемый коэффициентом активности:

$$a = \gamma c. \quad (2)$$

Из теории растворов известно, что химический потенциал вещества в идеальном растворе может быть представлен следующим уравнением:

$$\mu_{ид} = \mu_0 + RT \ln c, \quad (3)$$

где $\mu_{ид}$ — химический потенциал идеального раствора;

μ_0 — стандартный химический потенциал;

T — абсолютная температура;

R — газовая постоянная.

Для реальной системы уравнение (3) необходимо переписать, заменяя значение концентрации на активность:

$$\mu_p = \mu_0 + RT \ln \gamma c = \mu_0 + RT \ln a, \quad (4)$$

где μ_p — химический потенциал реального раствора.

Из уравнений (3) и (4) следует, что активность может рассматриваться как функция термодинамических свойств раствора:

$$\ln a = \frac{\mu_p - \mu_0}{RT}. \quad (5)$$

В этом случае коэффициент активности может быть определен как функция разности химических потенциалов вещества в реальной и идеальной системах.

Действительно, из уравнения (4) следует:

$$\mu_p = \mu_0 + RT \ln \gamma c = \mu_0 + RT \ln c + RT \ln \gamma = \mu_{ид} + RT \ln \gamma. \quad (6)$$

Тогда

$$RT \ln \gamma = \mu_p - \mu_{ид}, \quad (7)$$

$$\ln \gamma = \frac{\mu_p - \mu_{ид}}{RT}, \quad (8)$$

или

$$\gamma = e^{\frac{\Delta \mu}{RT}}. \quad (9)$$

Так как коэффициент активности является функцией термодинамических свойств системы, для их оценки прибегают к произвольно выбранному стандартному состоянию. При этом следует иметь в виду, что при расчетах все величины относятся к одному стандартному состоянию как для растворителя, так и для растворенных веществ.

Связь активности растворителя и растворенного вещества. Как известно [57], полный дифференциал изобаро-изотермического потенциала G (свободной энергии Гиббса) равен:

$$dG = -S dT + V dp + \sum \mu_i dn_i, \quad (10)$$

где S — энтропия системы;
 T, V, p — соответственно температура, объем и давление;
 μ_i — химический потенциал i -того компонента системы;
 n_i — число молей i -того компонента.

При постоянных p и T уравнение принимает вид:

$$dG = \sum \mu_i dn_i.$$

В условиях равновесия системы $dG = 0$, тогда $\sum \mu_i dn_i = 0$. Полный дифференциал функции G при постоянных p и T и переменных значениях μ_i и n_i равен:

$$dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i. \quad (11)$$

При равновесии системы правая часть этого уравнения равна нулю, а так как

$$\sum \mu_i dn_i = 0,$$

то

$$\sum n_i d\mu_i = 0. \quad (12)$$

Равенство (12) носит название уравнения Гиббса и для бинарных систем может быть представлено в виде:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0. \quad (13)$$

Далее будем относить значки 1 и 2 в индексах соответственно к растворителю и растворенному веществу. Поделив уравнение (13) на $n_1 + n_2$, получим выражение, отнесенное к мольным долям веществ

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0. \quad (14)$$

Подставляя в уравнение (14) выражение для химического потенциала $\mu = \mu_0 + RT \ln c$ получим уравнение Дюгема—Маргулеса для идеального раствора:

$$N_1 d \ln c_1 + N_2 d \ln c_2 = 0.$$

Заменяя c на активность $a = \gamma c$ для реального бинарного раствора, получим окончательное уравнение Гиббса—Дюгема—Маргулеса—Льюнса:

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0, \quad (15)$$

где a_1 — активность растворителя;

a_2 — активность растворенного вещества.

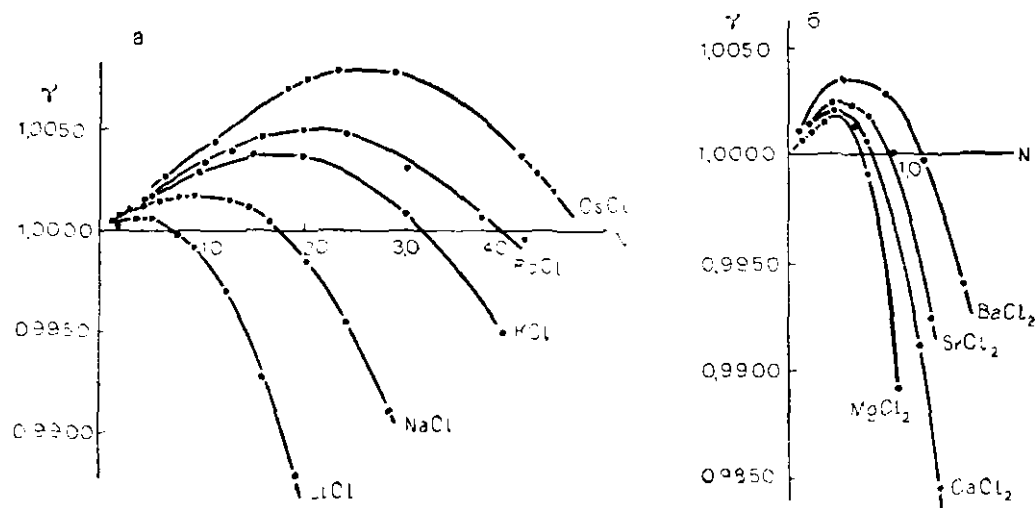


Рис. 3. Зависимость коэффициента активности γ воды в растворах электролитов от моляльной концентрации раствора N для катионов Li—Cs (а) и Mg—Ba (б)

Уравнение (15) описывает связь активностей растворителя и растворенного вещества. Оно широко используется в физической химии растворов для определения косвенными методами коэффициентов активности компонентов реальных растворов.

Давление пара воды над водными растворами. Практически решающее значение в процессах фракционирования изотопных разновидностей воды (молекул различных масс) имеют фазовые переходы лед—жидкость—пар. Однако при количественном рассмотрении процесса испарения следует учитывать тот факт, что давление воды (растворителя) над растворами не равно давлению пара чистой воды при одинаковых значениях T . Для идеальных растворов давление пара растворителя ($T = \text{const}$) при всех концентрациях следует закону Рауля:

$$p_1 = p_1^0 N_1. \quad (16)$$

где p_1 — давление пара над раствором;
 p_1^0 — давление пара над чистой водой;
 N_1 — концентрация растворителя (молярные доли).

Для реальных растворов N_1 в уравнении (16) следует заменить на значение активности растворителя $a_1 = \gamma N_1$. Тогда закон Рауля для реальных растворов будет выражаться уравнением:

$$p_1 = p_1^0 a_1. \quad (17)$$

Из выражения (17) следует, что активность воды в растворе можно представить отношением давления пара воды над раствором p_1 к давлению пара над чистой водой p_1^0 (при одинаковых T):

$$a_1 = \frac{p_1}{p_1^0},$$

или

$$\gamma N_1 = \frac{p_1}{p_1^0}. \quad (18)$$

Таблица 1

Понижение давления пара (мм рт. ст.) над водными растворами солей

Вещество	Концентрация, моль/л воды						
	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
CaCl ₂	17,0	39,8	95,3	166,6	241,5	319,5	—
K ₂ CO ₃	14,4	31,0	68,0	105,5	152,0	209,0	258,5
KCl	12,2	24,4	48,8	74,1	100,9	128,5	152,2
MgCl ₂	16,8	39,0	100,5	183,3	277,0	377,0	—
Na ₂ CO ₃	14,3	27,3	53,5	80,2	111,0	—	—
NaCl	12,3	25,2	52,1	80,0	111,0	143,0	176,5
Na ₂ SO ₄	12,6	25,0	48,9	74,2	—	—	—

Если в реальном растворе $\gamma < 1$, то говорят, что он имеет отрицательное отклонение от закона Рауля, при $\gamma > 1$ — положительное отклонение.

На рис. 3 представлены зависимости коэффициентов активности воды в растворах некоторых электролитов от моляльной концентрации раствора*. Как видно из графиков, водные растворы электролитов в зависимости от концентрации проявляют как положительное, так и отрицательное отклонение от закона Рауля. Характерно, что в рядах катионов $Li \rightarrow Cs$ и $Mg \rightarrow Ba$ возрастает тенденция к положительному отклонению от закона Рауля (максимумы на кривых смещаются в области больших значений концентраций). О. Я. Самойлов [115] объясняет это явление различием в гидратации ионов в водных растворах. Согласно его представлениям, ионы электролитов оказывают воздействие на трансляционное движение ближайших к ним молекул воды раствора. Ионы с большой теплотой гидратации (Li, Na, Mg, Ca) ослабляют трансляционное движение в гидратных оболочках, что приводит к уменьшению ее коэффициентов активности. Наоборот, ионы с отрицательной гидратацией (с малой теплотой гидратации) приводят к разупорядочению структуры воды в гидратной оболочке, что повышает трансляционное движение молекул воды и тем самым увеличивает ее коэффициент активности (ионы K, Rb, Cs, Ba).

Данные о понижении давления пара над водными растворами некоторых солей, являющимися компонентами природных вод, приведены в табл. 1. Здесь даны величины понижения давления пара над раствором указанной концентрации при 100° С по сравнению с давлением пара чистой воды (760 мм рт. ст.) при той же температуре.

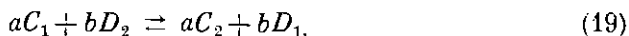
Понижение давления насыщенного пара над растворами солей необходимо учитывать при изучении фракционирования тяжелых изотопов водорода и кислорода в процессе испарения вод различной солености. Действительно, изменение солености поверхностных водоемов в процессе испарения приводит к уменьшению давления насыщенного пара над его поверхностью. Однако суммарное давление водяных паров, как правило, определяется в данном районе не только общей площадью испарения, но и атмосферной влагой, приносимой из других районов. В этом случае изотопное равновесие в закрытом бассейне будет зависеть от солености воды бассейна, температуры испарения, влажности воздуха и изотопного состава воды бассейна и атмосферной влаги.

* Моляльностью раствора называется число грамм-молекул растворенного вещества на 1000 г (55,51 моля) воды.

Физико-химические основы разделения изотопов

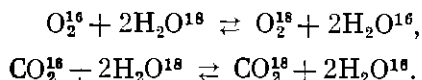
Для исследования природных явлений и процессов на основе изучения изотопного состава участвующих в них химических элементов вещества в геохимии и космохимии делается допущение о том, что первозданный изотопный состав любого химического элемента является природной константой [110]. Затем, в результате природных физико-химических процессов изотопный состав любого элемента в течение геологической истории Земли претерпевает изменения.

Если химические свойства отдельных элементов определяются главным образом строением их электронных оболочек, то наблюдаемое различие в протекании физико-химических процессов с участием изотопов и изотопных разновидностей молекул обусловлено разницей масс атомов-изотопов, а также различием их ядерных свойств. Для иллюстрации этого положения рассмотрим типичную реакцию изотопного обмена, которую можно записать в виде [41]:



где C_1, C_2, D_1, D_2 — молекулы, содержащие различные изотопы одного элемента.

Примером такой реакции являются следующие природные обменные процессы:



Термодинамическое выражение для константы равновесия таких реакций имеет вид:

$$K_N = \frac{Q_{C_1}^a \cdot Q_{D_1}^b}{Q_{C_2}^a \cdot Q_{D_2}^b} = \frac{\left(\frac{Q_{C_2}}{Q_{C_1}}\right)^a}{\left(\frac{Q_{D_2}}{Q_{D_1}}\right)^b}. \quad (20)$$

Здесь $Q_{C_1}, Q_{C_2}, Q_{D_1}, Q_{D_2}$ обозначают суммы по состояниям изотопических молекул. На основании теории квантово-статистических расчетов термодинамических функций выражение для общей суммы по состояниям отдельной молекулы в несколько упрощенном виде будет:

$$Q = Q_n \cdot Q_{вр} \cdot Q_k \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}}, \quad (21)$$

где Q_n — сумма по состояниям, зависящая от поступательного движения молекулы;

$Q_{вр}$ — сумма по состояниям, связанная с вращательным движением молекулы;

Q_k — определяется колебательным движением атомов в молекуле;

$e^{-E_0/kT}$ — множитель, учитывающий нулевой уровень энергии молекулы.

Сумма по состояниям для поступательного движения молекулы при изомольярных реакциях может быть представлена в виде:

$$Q_n = \frac{(2\pi kT)^{3/2}}{h^3}, \quad (22)$$

где M — масса молекулы;

h — постоянная Планка;

k — постоянная Больцмана;

T — температура.

Упрощенное выражение для суммы от вращательного движения молекул имеет вид:

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}, \quad (23)$$

где I — момент инерции молекулы, т. е. сумма произведений масс отдельных составляющих молекулу атомов на квадрат их расстояния от оси вращения молекул;

σ — число симметрии;

остальные обозначения те же, что в (22).

Сумма по состояниям молекул от их колебательного движения может быть представлена в следующем упрощенном виде:

$$Q_{\text{к}} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}, \quad (24)$$

где ν — частота колебаний атомов в молекуле.

Из уравнения (20) видно, что константа равновесия реакции типа (19) определяется отношением сумм по состояниям изотопных молекул C_2C_1 и D_2D_1 . Если обозначить суммы по состояниям данной пары изотопических молекул через Q_1 и Q_2 , то для средних температур получим:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} \cdot \frac{(Q_{\text{н}})_2 \cdot (Q_{\text{вр}})_2 \cdot (Q_{\text{к}})_2}{(Q_{\text{н}})_1 \cdot (Q_{\text{вр}})_1 \cdot (Q_{\text{к}})_1} = e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \cdot \frac{I_1}{I_2} \times \\ \times \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{3/2} \left(\frac{1 - e^{-h\nu_1/kT}}{1 - e^{-h\nu_2/kT}} \right), \quad (25)$$

где $\sigma_1, \sigma_2, I_1, I_2, M_1, M_2, \nu_1, \nu_2$ — соответственно числа симметрии, моменты инерции, массы (молекулярные веса) и частоты внутренних колебаний изотопических молекул.

Множитель $e^{-\Delta E_0/kT}$ учитывает разницу нулевых энергий двух изотопических молекул C_2C_1 и D_2D_1 .

Различие нулевых уровней энергии колебаний можно представить в виде:

$$\Delta E_0 = \frac{h\nu_2}{2} - \frac{h\nu_1}{2}. \quad (26)$$

Если для упрощения ввести переменные

$$u_1 = h\nu_1/kT, \quad (27)$$

и

$$u_2 = h\nu_2/kT, \quad (28)$$

то уравнение (25) можно записать в следующем виде:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \cdot \frac{I_1}{I_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{3/2} \frac{e^{u_1/2}}{(1 - e^{u_1})} \cdot \frac{(1 - e^{u_1})}{e^{u_2/2}}. \quad (29)$$

Выражение (29) справедливо для двухатомных изотопических молекул. Для многоатомных молекул выражение для отношения сумм по состояниям имеет такой же вид, но в этом случае следует учитывать все моменты инерции и частоты колебания молекул.

Уравнение (29) можно упростить, используя правило произведения частот Теллера—Редлиха [19], по которому отношение молекулярных весов и моментов инерции изотопических молекул можно заменить произведением отношения их частот $\prod \frac{\nu_2}{\nu_1}$.

Тогда, заменяя ν_2 на $\nu - \Delta\nu$, уравнение (29) можно переписать в упрощенном виде:

$$\frac{Q_2}{Q_1} \approx \frac{\sigma_1}{\sigma_2} e^{-\sum G(u) \Delta u}, \quad (30)$$

где $G(u) = 1/2 - 1/u + 1/(e^u - 1)$ — функция Бигелейзена—Майера, значения которой приводятся в специальных таблицах [41] и используются для вычисления констант реакций изотопного обмена.

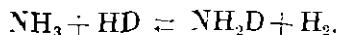
При изменении u от 0 до ∞ величина $G(u)$ изменяется от 0 до 0,5. При высоких температурах Δu стремится к нулю, а экспоненциальный множитель в уравнении (30) — к единице. Поэтому $Q_2/Q_1 \approx Q_1/Q_2$ и

$$K_N = K_0 \frac{\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)_C^a}{\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)_D^b}. \quad (31)$$

Предельное значение константы изотопного обмена $K_N = K_0$ отвечает равновероятному распределению изотопов между молекулами системы, определяемому числами их симметрии. При этом разделения изотопов в реакциях изотопного обмена не происходит. В некоторых работах [15, 36], посвященных использованию изотопных методов в геологии, утверждается, что константы реакций изотопного обмена с ростом температуры стремятся к единице. Если рассматривать не частные реакции, а общий случай изотопного обмена, описываемый, например, уравнением типа (19), то такое утверждение не будет справедливым.

Так для реакции изотопного обмена $\text{DCI} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HD}$ предельное значение константы будет равно двум. Действительно, числа симметрии молекул DCI , HCl , HD равны единице, а $\sigma_{\text{H}_2} = 2$, и тогда $K_0 = 1 \cdot 2 / 1 \cdot 1 = 2$. У такой реакции константа K_N возрастает с температурой, стремясь к предельному значению $K_0 = 2$ [19]. Коэффициент же разделения изотопов между молекулами хлористого водорода и водорода с ростом температуры действительно стремится к единице.

В качестве второго примера рассмотрим реакцию изотопного обмена аммиака с водородом:



Предельное значение константы этой реакции $K_0 = 1,5$. Действительно, $K_0 = (\sigma_{\text{NH}_3}/\sigma_{\text{NH}_2\text{D}})/(\sigma_{\text{H}_2}/\sigma_{\text{HD}})$, $\sigma_{\text{NH}_3} = 6$, $\sigma_{\text{H}_2} = \sigma_{\text{NH}_2\text{D}} = 2$, $\sigma_{\text{HD}} = 1$, откуда $K_0 = \frac{6 \cdot 1}{2 \cdot 2} = 1,5$.

Для реакции изотопного обмена карбонат-иона с водой [15], записываемой в общем виде как



значение $K_0 = 1$, так как в этом случае числа симметрии молекул не изменяются. Разделение изотопов в равновесных условиях, вызванное различием энергетических состояний изотопических молекул, иногда называют термодинамическим изотопным эффектом.

В ряде физико-химических процессов, протекающих в неравновесных условиях, разделение изотопов может происходить за счет кинетических факторов.

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций константа скорости реакции и истинная скорость протекания процесса при равенстве начальных концентраций изотопических молекул описывается уравнением [40]

$$K_s = x \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q^*}{Q_1 \cdot Q_2} \cdot e^{-\Delta E_0/RT}, \quad (32)$$

где K_s — константа скорости реакции;

k — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура;

h — постоянная Планка;

Q^* — сумма по состояниям активированного комплекса, образующегося из реагирующих веществ, включающая колебательные и вращательные состояния;

ΔE_0 — разность между нулевыми энергиями активированного комплекса и реагирующих веществ (энергия активации реакции при 0° K);

R — газовая постоянная;

x — коэффициент, постоянный для данной реакции.

Из уравнения (32) следует, что различие в скорости протекания процессов при реагировании веществ содержащих легкие и тяжелые изотопы одного элемента, будет обусловлено различием в молекулярных весах изотопных разновидностей молекул (как было показано выше, в сумму по состояниям молекулы входят ее масса и момент инерции), а также изменением энергии активации ΔE_0 .

Для легких изотопов (дейтерия и протия) различие в скоростях протекания реакций, в которых участвуют изотопические молекулы, обусловлено как разницей масс молекул, так и изменением энергии активации. Если же обе молекулы тяжелые, то изотопия мало влияет на их массы. В этом случае различие в кинетике практически целиком будет связано изменением энергии активации образования активированного комплекса.

Разделение изотопов, происходящее в неравновесных условиях и обусловленное различием в скоростях протекания реакций с участием изотопических молекул, называется кинетическим изотопным эффектом.

Из общих соображений очевидно, что в природных условиях одни и те же физико-химические процессы (фазовые превращения, реакции постоянного обмена, биохимические процессы и др.) могут протекать как в равновесных, так и в неравновесных условиях. Это обстоятельство с одной стороны затрудняет четкую интерпретацию наблюдаемых фактов, с другой — дает возможность оценивать степень равновесности того или иного природного процесса.

Для количественной оценки разделения изотопов в том или ином физико-химическом процессе пользуются величиной коэффициента разделения (фракционирования) α [49]:

$$\alpha = \frac{N}{1-N} \bigg/ \frac{n}{1-n} = \frac{R_1}{R_2}, \quad (33)$$

где $N/(1 - N) = R_1$ — атомная доля изотопа в обогащенной фракции (соединении);

$n/(1 - n) = R_2$ — атомная доля изотопа в обедненной фракции (соединении).

Если содержание обогащаемого компонента невелико, что имеет место, например, при разделении естественных смесей изотопных разновидностей воды, можно принять $1 - N \approx 1 - n = 1$, и тогда

$$\alpha = \frac{N}{n}. \quad (34)$$

Если процесс (реакция) разделения протекает k раз, то общий коэффициент обогащения будет α^k .

При разделении изотопов в системе жидкость—пар содержание изотопных компонентов в жидкости равно N и $1 - N$, а их давление пара в чистом виде будет p_1^0 и p_2^0 . Согласно закону Рауля для идеальных жидких смесей (такими являются жидкие смеси изотопов [105]), давление паров над смесью для каждого компонента можно выразить следующим образом:

$$p_1 = N p_1^0 \quad \text{и} \quad p_2 = (1 - N) p_2^0. \quad (35)$$

Тогда

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{N}{1 - N}. \quad (36)$$

Парциальные давления изотопных разновидностей молекулы жидкости в паровой фазе пропорциональны отношению мольных долей n и $(1 - n)$. Отсюда уравнение (33) можно переписать в виде

$$\frac{n}{1 - n} = \frac{N}{1 - N} \cdot \frac{p_1^0}{p_2^0}$$

или

$$\alpha = \frac{p_1^0}{p_2^0}. \quad (37)$$

При этом $\alpha > 1$, если индекс 2 относится к легкому (более летучему) изотопному компоненту.

Давление пара является функцией температуры и описывается уравнением (1). Если пренебречь объемом конденсированной фазы и применить к насыщенному пару уравнение Менделеева—Клапейрона $pV = RT$, то для одного моля пара

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H p}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (38)$$

С достаточной степенью достоверности можно принять, что значение ΔH постоянно в узком температурном интервале. Тогда интегрирование уравнения (38) дает:

$$\lg p = -\frac{\Delta H}{4.576T} + \text{const}, \quad (39)$$

т. е. зависимость логарифма давления пара от обратной температуры имеет вид прямой, уравнение которой будет:

$$\lg p = A - \frac{B}{T}. \quad (40)$$

Для жидкой идеальной смеси двух изотопных разновидностей молекул (например, H_2O и HDO) логарифм отношения давления паров более летучего

и менее летучего компонентов можно описать уравнением, аналогичным зависимости (40):

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = A' - \frac{B'}{T} = \lg \alpha, \quad (41)$$

где p_2 — давление насыщенного пара H_2O ;

p_1 — давление насыщенного пара HDO ;

A', B' — константы.

Легко показать, что $B' = 4.576 \cdot \Delta H'$, где $\Delta H'$ — разность теплот испарения жидких H_2O и HDO .

Из уравнения (41) следует, что до некоторой температуры будем иметь $\lg \alpha > 0$ и $\alpha > 1$. При определенной температуре значение $B'/T = A'$ и $\alpha = 1$. Выше этой температуры имеем $\alpha < 1$.

В этом случае паровая фаза начинает обогащаться тяжелым изотопом. Температура, при которой $\alpha = 1$, называется температурой (точкой) пересечения [105].

Значения коэффициента α для бинарной системы жидкость—пар, состоящей из различных изотопных разновидностей воды, приведены в табл. 2. На рис. 4 графически представлена зависимость (41), иллюстрирующая влияние изотопных замещений в молекуле воды на давление насыщенного пара.

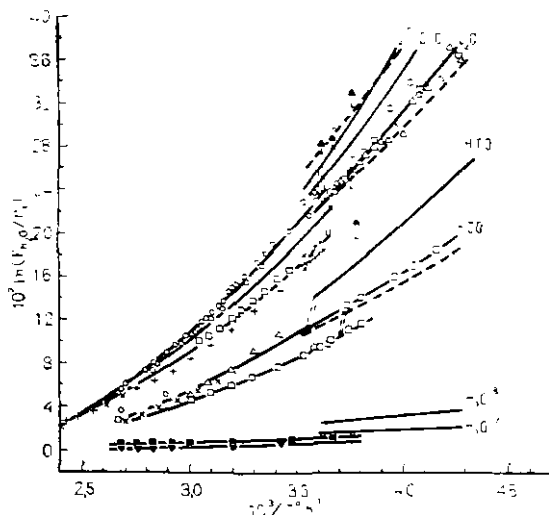


Рис. 4. Зависимость давления пара тяжелых и легких молекул воды от температуры (сплошные линии получены расчетом).

Таблица 2

ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА РАЗДЕЛЕНИЯ α В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР ДЛЯ ИЗОТОПНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ВОДЫ [19,105]

$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}^{18}}}{p_{\text{D}_2\text{O}}} = \alpha_{\text{D}_2\text{O}}$	$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}^{18}}}{p_{\text{HDO}}} = \alpha_{\text{HDO}}$	$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}^{18}}}{p_{\text{H}_2\text{O}^{16}}} = \alpha_{\text{H}_2\text{O}_{18}}$	$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}^{18}}}{p_{\text{T}_2\text{O}}} = \alpha_{\text{T}_2\text{O}}$	$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}^{18}}}{p_{\text{HTO}}} = \alpha_{\text{HTO}}$
1,0	—	1,105	—	—	—
3,815	1,215	1,100	—	—	—
10	1,190	1,091	—	1,265	1,125
20	1,162	1,080	1,0091	1,230	1,110
30	1,139	1,070	—	1,198	1,096
40	1,116	1,060	1,0074	1,182	1,076
50	1,100	1,051	—	1,145	1,065
60	1,090	1,046	1,0058	1,105	1,056
70	1,079	—	—	1,098	1,049
80	1,066	1,032	1,0045	1,083	1,041
100	1,050	1,027	1,0033	1,059	1,030
140	1,029	1,012	1,0021	—	—
180	1,012	1,006	1,0010	—	—
220	1,000	1,000	—	—	—
240	0,997	0,998	—	—	—
260	0,994	0,996	—	—	—

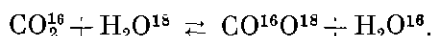
Как было показано выше, в равновесных условиях изотопный обмен в системе может быть описан как константой обмена K_X , так и коэффициентом разделения.

Для реакций типа $Ax - Bx^* = Ax^* + Bx$, где в каждой молекуле реагирующих веществ содержится по одному атому обоих обменивающихся изотопов x и x^* , константа равновесия совпадает с коэффициентом разделения:

$$\alpha = \left(\frac{x^*}{x}\right)_{Ax} : \left(\frac{x^*}{x}\right)_{Bx} = \frac{[Ax^*]}{[Ax]} : \frac{[Bx^*]}{[Bx]} = K. \quad (42)$$

В более сложных реакциях, где участвуют молекулы, содержащие по несколько атомов обменивающегося изотопа, $\alpha \neq K$.

В качестве примера рассмотрим изотопный обмен кислорода в системе углекислый газ—вода:



Константа обмена этой реакции

$$K = \frac{[\text{CO}^{16}\text{O}^{18}][\text{H}_2\text{O}^{16}]}{[\text{CO}_2^{16}][\text{H}_2\text{O}^{18}]}, \quad (43)$$

коэффициент разделения

$$\alpha = \left(\frac{\text{O}^{18}}{\text{O}^{16}}\right)_{\text{CO}_2} \bigg/ \left(\frac{\text{O}^{18}}{\text{O}^{16}}\right)_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (44)$$

Здесь символами O^{18} и O^{16} обозначены атомные доли кислорода-18 и кислорода-16.

Для воды, в молекуле которой содержится один атом кислорода,

$$\left(\frac{\text{O}^{18}}{\text{O}^{16}}\right)_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}^{18}]}{[\text{H}_2\text{O}^{16}]}. \quad (45)$$

Для углекислоты следует учесть, что молекула CO_2^{16} содержит два атома кислорода-16. Кроме этого, атом O^{16} присутствует и в молекуле $\text{CO}^{16}\text{O}^{18}$. Тогда

$$\left(\frac{\text{O}^{18}}{\text{O}^{16}}\right)_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}^{16}\text{O}^{18}]}{[\text{CO}^{16}\text{O}^{18}] + 2[\text{CO}_2^{16}]}. \quad (46)$$

Подставляя значения $\left(\frac{\text{O}^{18}}{\text{O}^{16}}\right)$ из уравнений (44) и (45) в выражение (46) и умножая числитель и знаменатель дроби на $[\text{CO}_2^{16}]$, получим:

$$\alpha = \frac{[\text{CO}^{16}\text{O}^{18}][\text{H}_2\text{O}^{16}]}{[\text{CO}_2^{16}][\text{H}_2\text{O}^{18}]} \cdot \frac{[\text{CO}_2^{16}]}{[\text{CO}^{16}\text{O}^{18}] - 2[\text{CO}_2^{16}]}, \quad (47)$$

или

$$K = 2\alpha \frac{[\text{CO}^{16}\text{O}^{18}] + 2[\text{CO}_2^{16}]}{2[\text{CO}_2^{16}]}. \quad (48)$$

Обозначим атомную долю кислорода-18 в углекислом газе после установления равновесия через R_2 . Тогда

$$2[\text{CO}_2^{18}] = 1 - 2R_2 \quad (49)$$

$$[\text{CO}^{16}\text{O}^{18}] + 2[\text{CO}_2^{18}] = 1 - R_2. \quad (50)$$

В результате получаем окончательные выражения для K и α путем подстановки в уравнение (48) $2 [\text{CO}_2^{16}] = 1 - 2R_2$ и $[\text{CO}^{16}\text{O}^{18}] - 2 [\text{CO}_2^{16}] = 1 - R_2$:

$$K = 2\alpha \frac{1 - R_2}{1 - 2R_2}; \quad (51)$$

$$\alpha = \frac{K}{2} \cdot \frac{1 - 2R_2}{1 - R_2}. \quad (52)$$

Если $R_2 \ll 1$, что имеет место для природных концентраций кислорода-18, то

$$K \approx 2\alpha$$

или

$$\alpha = \frac{K}{2}. \quad (53)$$

Соотношение α и K для реакций изотопного обмена рассмотрено в работе А. И. Бродского [19], который на основании теоретических рассуждений показывает, что в общем случае

$$\alpha = \left(\frac{K}{K_0} \right)^{1/a+b}, \quad (54)$$

где K — константа реакции изотопного обмена при температуре T ;

K_0 — предельное значение константы этой реакции (31);

a и b — стехиометрические коэффициенты реакции.

Так, для рассмотренной реакции изотопного обмена углекислого газа с водой $a = b = 1$; числа симметрии $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ для обеих изотопических молекул воды равны (симметрия молекулы не изменяется при замене кислорода-16 кислородом-18), число симметрии $\sigma_{\text{CO}_2^{16}} = 2$, а $\sigma_{\text{CO}^{16}\text{O}^{18}} = 1$.

Тогда

$$K_0 = \frac{\sigma_b \cdot 2}{\sigma_a \cdot 1} = 2.$$

Отсюда становится ясен смысл двойки, стоящей в знаменателе выражения (52). Это есть предельное значение константы реакции изотопного обмена K_y . Из уравнения (52) видно, что коэффициент α зависит от концентраций (атомных долей) изотопа в обменивающейся системе. Значение α не зависит от концентрации лишь при $R_2 \rightarrow 0$. Такое условие удовлетворяется, в частности, при рассмотрении обменных реакций в системах с природными концентрациями дейтерия и кислорода-18. Формирование изотопного состава кислорода и водорода природных вод, а также влияние различных природных факторов на процессы разделения изотопов рассмотрены ниже.

Процессы разделения изотопов водорода и кислорода в природных водах

В природной воде на Земле на 10^6 молекул H_2O^{16} в среднем приходится 320 молекул HDO , 420 молекул H_2O^{17} и около 2000 молекул H_2O^{18} . Отношение содержания дейтерия к протию $\text{D/H} = 0,000150$ (0,0150 ат. %), а отношение содержания изотопов кислорода $\text{O}^{18}/\text{O}^{16} = 0,002$ (0,2 ат. %).

Максимальные зафиксированные пределы колебания концентраций дейтерия в природных водах около 70%, а кислорода-18 около 9%. При этом наиболее обедненная тяжелыми изотопами вода, как и следует ожидать, отмечена в осадках полярных регионов $\text{D/H} = 0,0109$ ат. % и $\text{O}^{18}/\text{O}^{16} = 0,1887$ ат. % [203], а наиболее обогащенная — в закрытых бассейнах аридной зоны ($\text{D/H} = 0,0178$ ат. % и $\text{O}^{18}/\text{O}^{16} = 0,2055$ ат. % [234]). Для других природных объектов зафиксированные пределы колебания дейтерия около 150% (в молекуляр-

ПРЕДЕЛЫ ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ
НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Элемент	Отношение изотопов	Пределы изменения, абс. величины	Относительное изменение предельных величин, %	Источники
H	D/H	0,000079—0,000195	147	[173, 185, 346]
Li	Li ⁶ /Li ⁷	0,079—0,084	6	[82]
B	B ¹⁰ /B ¹¹	0,226—0,234	3,5	[82]
C	C ¹³ /C ¹²	0,0107—0,0113	7	[82]
O	O ¹⁸ /O ¹⁶	0,001887—0,002083	10	[198, 203]
Si	Si ³⁰ /Si ²⁸	0,0332—0,0342	3	[82]
S	S ³⁴ /S ³²	0,0432—0,0472	9	[82]

ном водороде атмосферы $D/H = 0,0079$ ат. % [173], в хондритах и лунных породах $D/H = 0,0195$ ат. % [185, 346]. Для кислорода эти пределы составляют 10% (в осадках полярных районов $O^{18}/O^{16} = 0,1887$ ат. % [203], для растворенного в воде океанов кислорода $O^{18}/O^{16} = 0,2083$ ат. % [198]).

Как видно из приведенных данных, пределы колебания концентраций дейтерия на порядок и более превосходят пределы колебания в содержании тяжелого кислорода. Объясняется это тем, что дейтерий и протий разделяются природными процессами более эффективно, чем любая другая пара стабильных изотопов в силу большей разницы в атомных весах (табл. 3).

По этой причине дейтерий считается одним из наиболее интересных с геохимической точки зрения изотопов. С конца 50-х годов исследователи, занимающиеся изучением изотопного состава природных вод, предпочитают определять одновременно обе составляющие воды — растворителя изотопы водорода и кислорода.

Постоянство изотопного состава воды океана

Океанические воды составляют 90% от общего объема воды в гидросфере [102, 114] (табл. 4).

Суммарное количество воды в земной коре и в океанах, по данным А. Б. Роннова и А. А. Ярошевского [114], А. Полдерварта [102] и А. П. Виноградова [31], оценивается в 1800—2700 млн. км³ (1,8—2,7 · 10²⁴ г).

Таблица 4

ОБЪЕМ ГИДРОСФЕРЫ
(по А. ПОЛДЕРВАРТУ [102])

Составляющие гидросферы	Объем, млн. км ³
Океан	1370
Озера и реки	0,5
Лед	22
Вода в атмосфере	0,013
Вода в морских и континентальных осадках	196
Связанная в земной коре вода [114]	380

Из всех природных вод океан по изотопному составу и по другим физико-химическим свойствам представляет собой уникальный объект. Исследования, проведенные рядом авторов [198, 202, 218, 349], показали, что океаническая вода на глубине 500 м и более весьма однородна по изотопному составу. Это обстоятельство дало основание Крейгу [202] в 1961 г. предложить ее в качестве стандарта для выражения содержания D и O¹⁸ в природных

водах в относительных единицах. Стандарт океанической воды (СМОВ) имеет следующие значения содержания изотопов водорода и кислорода: $D/H = (158 \pm 2) \cdot 10^{-6}$ и $O^{18}/O^{16} = (1993,4 \pm 2,5) \times 10^{-6}$. Относительные содержания дейтерия и кислорода-18 (δD и δO^{18}) определяются по выражениям: $\delta = (R/R_{\text{СМОВ}} - 1) \cdot 10^3$, где R — отношения D/H или O^{18}/O^{16} .

Относительное содержание дейтерия в глубоких слоях океана около $40/100$, а кислорода-18 — $0,34/100$. В поверхностном слое океана наблюдаются некоторые региональные изменения. Величина изменений зависит от температуры воды — для дейтерия около $350/100$ и для кислорода-18 около $30/100$. Повышенное содержание дейтерия в поверхностном слое океана наблюдается в тех районах, где на изотопный состав оказывает влияние вода, поступающая от таяния льда. В высоких широтах, где поверхностный слой океана замерзает, может происходить фракционирование изотопов водорода и кислорода в системе лед—жидкость. Коэффициент разделения в этом случае составляет $\sim 1,0180$ для дейтерия и $\sim 1,0030$ для кислорода-18. В экваториальной части океана, где имеет место интенсивное испарение воды, происходит некоторое обогащение поверхностного слоя тяжелыми изотопами.

Несмотря на то что огромные массы воды постоянно испаряются с поверхности океана, приводя к постоянному обогащению его тяжелыми изотопами, этот процесс не приводит к сколько-нибудь заметному изменению изотопного состава океана в целом. Объясняется это тем, что в конечном итоге вся масса испаряющейся воды снова возвращается в океан. Очевидно такое положение может сохраняться до тех пор, пока поддерживается общий тепловой баланс Земли в целом. Если этот баланс не будет выдерживаться в течение достаточно длительного времени, баланс изотопного состава океанической воды будет нарушен.

Как показывают палеотемпературные исследования древних океанических осадков и ледников по изотопным отношениям O^{18}/O^{16} [216], пределы колебания температуры поверхности океана в экваториальной зоне за последние 425 000 лет не превосходили $5-6^\circ \text{C}$. При этом отклонения в изотопных отношениях O^{18}/O^{16} воды не превышали $0,50/100$ от современного уровня. Аналогичные результаты были получены на основе анализа дейтерия в воде глинистых минералов морского генезиса различного возраста.

Изотопный и химический состав океанической воды оставался по всей вероятности постоянным по крайней мере на протяжении последних 250—300 млн. лет. Это подтверждается большим фактическим материалом, накопленным при палеотемпературных исследованиях, основанных на сравнении изотопного состава кислорода в раковинах современных и ископаемых моллюсков [15].

Аргументы в пользу стабильности изотопного и химического состава океана рассмотрены Лоуэнштамом (из книги Боуэна [15]). Они следующие.

1. Кристаллическая форма карбоната у замковых брахиопод остается одной и той же с миссисипского времени (нижний карбон). Это обстоятельство свидетельствует в пользу того, что кристаллохимический процесс аккумулярования Mg и Sr остается неизменным на протяжении последних 250 млн. лет — промежутка времени, соответствующего диапазонам возрастов изученных образцов.

2. Современные организмы, обитающие в различных по химическому составу океанических водах, имеют различные отношения Sr/Ca и Mg/Ca . Этот факт говорит об отсутствии какого-либо гомеостатического механизма сохранения определенного отношения Sr/Ca или Mg/Ca .

3. Различия в содержании Sr и Mg у вымерших видов моллюсков сходны с аналогичными различиями у современных видов. Зависимости между содержанием Mg и Sr и отношениями изотопов кислорода у вымерших и современных видов очень близки.

Бохэн отмечает, что поскольку изотопный состав кислорода, концентрации SrCO_3 и MgCO_3 и отношения Sr/Ca и Mg/Ca у изученных Лоуэнштамом раковин ископаемых моллюсков всегда лежат в пределах величин, характерных для современных образцов, очень вероятно, что концентрация O^{18} в океанических водах оставалась постоянной по крайней мере в течение последних 250 млн. лет.

Можно предположить, что изотопный состав водорода океанических вод также оставался постоянным в течение геологического времени. Этот вывод не противоречит теоретическим и экспериментальным исследованиям по оценке баланса изотопов водорода Земли на протяжении ее геологической истории [122].

Общее накопление дейтерия на земном шаре могло происходить, например, за счет его образования при взаимодействии первичных космических лучей с атмосферой и поверхностью Земли. Однако, по данным Корфа, выход дейтерия в ядерной реакции захвата нейтронов — вторичной компоненты космических лучей — ядрами протия при условии, что интенсивность космических лучей постоянна в течение $3,2 \cdot 10^9$ лет, составит лишь одну десятимллиардную часть от всего дейтерия, находящегося в настоящее время в гидросфере.

В литературе обсуждался вопрос о возможности накопления дейтерия в гидросфере Земли за счет предпочтительной потерь протия при улетучивании свободного водорода из гравитационного поля Земли.

Действительно, с достаточной степенью приближения можно считать, что скорости улетучивания молекул H_2 и HD пропорциональны $\sqrt{M_{\text{HD}}/M_{\text{H}_2}} = 1,22$. Эта величина может быть принята в качестве коэффициента разделения изотопов водорода по аналогии с коэффициентом разделения в диффузионных процессах [49]. В этом случае можно подсчитать, что увеличение содержания дейтерия в океане на 2% возможно при уменьшении его объема на 11%. Если принять, что свободный водород образуется в верхних частях атмосферы за счет фотохимического расщепления молекул воды, то уменьшение объема океана на 11% (на $1,4 \cdot 10^{23}$ г H_2O) должно привести к появлению в атмосфере свободного кислорода в количестве $1,25 \cdot 10^{23}$ г. Если учесть ту часть кислорода, которая была связана в процессе окисления изверженных пород ($2,8 \times 10^{21}$ г *), то в атмосфере Земли все равно должно было накопиться огромное количество кислорода, превышающее примерно в 100 раз его содержание в современной атмосфере ($\sim 1,06 \cdot 10^{21}$ г). В действительности этого не наблюдается, и до сих пор полагают, что весь кислород на Земле образовался за счет фотосинтеза в биосфере.

Теоретические расчеты В. Н. Сойфера и др. [122] показывают, что за последние 500 млн. лет увеличение концентрации дейтерия за счет процесса диссипации водорода в космическое пространство практически не имело места.

Процессы выветривания и седиментации, по данным Савина и Эпштейна [318], за всю историю Земли могли привести к обогащению гидросферы дейтерием на 0,03% и обеднению ее кислородом-18 на 0,3%.

* По данным Гольдшмита [249], максимальное количество кислорода, захваченное при окислении изверженных пород, составляет $5,4 \cdot 10^2$ г/см² поверхности. Поверхность Земли равна $5,1 \cdot 10^{18}$ см², тогда общее количество связанного кислорода будет $2,8 \cdot 10^{21}$ г.

Существенную роль в изменении изотопного состава вод океана могли играть эпохи оледенения. По данным Фейрбриджа [228], общее количество воды в океане в неледниковые эпохи, например в мезозое, было на 5% больше, чем в эпохи оледенения. Если принять, что весь избыток воды поступил за счет таяния льдов, можно рассчитать количество дейтерия в океане в неледниковые эпохи — оно примерно на 1% меньше, чем в периоды оледенения. Объем материкового льда в эпохи оледенения, принятый Фейрбриджем равным 80 млн. км³, примерно в 2 раза превосходит данные других авторов. По данным Р. Боуэна [15], избыток льда в плейстоцене оценен в $40,2 \cdot 10^6$ км³, что соответствует увеличению объема океана в неледниковые эпохи на 4%. По расчетам С. Эмпланп [216], повышение содержания кислорода-18 в океане в ледниковые эпохи равнялось 0,05%. При этом он исходил из предположения о том, что увеличение объема льда в плейстоцене составляло $40 \cdot 10^6$ км³, а средний изотопный состав льда $\delta O^{18} = -1,5\%$.

Таким образом, изменение концентраций дейтерия и кислорода-18 в океане в процессе смены ледниковых и неледниковых эпох составляло не более $\pm 1\%$ по дейтерию и $\pm 0,1\%$ по кислороду-18. Изотопный состав океана оставался практически постоянным по крайней мере последние 250 млн. лет. Есть основание предполагать, что содержание дейтерия и кислорода-18 в океане в более ранние периоды (в кембрии) также незначительно отличалось от их содержания в современных океанических водах [122].

Формирование дейтерия и кислорода-18 в атмосферных осадках

Основным фактором фракционирования изотопных разновидностей воды в поверхностном гидрологическом цикле является различие в давлении насыщенного пара отдельных изотопных разновидностей воды: $p_{H_2O^{18}} > p_{H_2O^{16}} > p_{HDO}$. В равновесных условиях коэффициент фракционирования изотопных разновидностей молекул воды определяется отношением давления насыщенного пара легкого (p) и тяжелого (p') компонентов (37): $\alpha = p/p'$. При температуре 20°С коэффициент α для HDO и H₂O¹⁸ равен соответственно 1,08 и 1,009. В этом случае пар в равновесии с водой будет беднее на 8% дейтерием и на 0,9% кислородом-18. Изотопный состав пара $R_p = R_a \alpha$. Если в качестве стандарта принята вода, то

$$\delta_p = (R_p - R_e)/R_e = (\alpha - 1). \quad (55)$$

а изотопный состав воды по отношению к равновесному пару (за стандарт принят пар) по аналогии будет равен:

$$\delta_v = \alpha - 1. \quad (56)$$

Коэффициенты фракционирования дейтерия и кислорода-18 возрастают с повышением температуры системы (см. табл. 2). Зависимость коэффициента α от температуры в общем виде выражается уравнением

$$\alpha = a e^{b RT}. \quad (57)$$

Для кислорода эта зависимость в интервале от -20 до -100°С описывается уравнением Жаворонкова:

$$\alpha_{O^{18}} = 0,9822 \exp(15,788/RT).$$

Наиболее важным процессом при формировании изотопного состава атмосферных осадков является конденсация водяного пара. В замкнутой системе

первое небольшое количество конденсата очевидно имеет изотопный состав, аналогичный изотопному составу жидкости, находящейся в равновесном состоянии с паром. При дальнейшей конденсации влаги изотопный состав конденсата δ_k изменяется по уравнению [19]:

$$\delta_k = \frac{1}{\alpha_0} \cdot \frac{1}{\varepsilon F_n - 1} - 1. \quad (58)$$

где $\varepsilon = (1/\alpha) - 1$:

α_0 — значение коэффициента разделения в начале процесса;

F_n — оставшаяся часть пара.

При изотермическом процессе $\alpha_0 = \alpha$. Если конденсация влаги вызвана охлаждением, то значение α возрастает. При этом несконденсировавшаяся часть пара обедняется тяжелыми изотопами. Изотопный состав оставшейся паровой фазы δ_n описывается уравнением

$$\delta_n = \frac{1}{\alpha_0 \alpha} \cdot \frac{1}{\varepsilon F_n - 1} - 2. \quad (59)$$

Из формул (58) и (59) следует, что по мере понижения температуры системы пар и, следовательно, образующаяся из него жидкая фаза все в большей степени обедняются тяжелыми изотопами водорода и кислорода.

Уравнения (58) и (59) описывают замкнутую равновесную систему. Если конденсат из паровой фазы выпадает в виде твердого материала, изотопного обмена между сублиматом и паровой фазой не происходит. В этом случае изотопный состав конденсата и паровой фазы описывается уравнением Релея [19]:

$$\delta_k = \frac{\alpha}{\alpha_0} F_n^{\alpha-1} - 1, \quad (60)$$

$$\delta_n = \frac{1}{\alpha_0} F_n^{\alpha-1} - 1. \quad (61)$$

Как видно из уравнений (60) и (61), в данном случае еще в большей степени происходит обеднение паровой фазы тяжелыми изотопами в процессе охлаждения системы. Зависимость изотопного фракционирования пара и конденсата как функция оставшегося количества пара F_n приведена на рис. 5. Логарифмируя уравнение (61) и дифференцируя по температуре t , можно получить уравнение скорости фракционирования изотопов с изменением температуры $d\delta/dt$. Иными словами, можно получить зависимость концентрации изотопов в осадках от температуры конденсации. Между концентрацией изотопов кислород-18 и дейтерия в осадках и температурой воздуха на поверхности t_a экспериментально установлена корреляционная зависимость [207]. Она отмечается в широком диапазоне температур и выражается эмпирическими уравнениями:

$$\delta O^{18} = 0,69 t_a - 13,6^\circ/_{00}, \quad (62)$$

$$\delta D = 5,6 t_a - 100^\circ/_{00}. \quad (63)$$

Зависимость изотопного состава от температуры, выражаемая уравнениями (62) и (63), справедлива лишь для прибрежных районов. С удалением от моря проявляется континентальный эффект. В этом случае расчетные и экспериментальные данные иногда не совпадают. Так, для Вены среднегодовое значение $\delta O^{18} \approx -9^\circ/_{00}$, а рассчитанное по уравнению (63), исходя из средне-

годовой температуры $9,5^{\circ}\text{C}$, значение $\delta\text{O}^{18} = -7\text{‰}$ [263]. Мок [290] отмечает проявление континентального эффекта даже в Голландии.

Из уравнений (62) и (63) имеем:

$$d\delta\text{O}^{18}/dt \approx 0,7\text{‰}/1^{\circ}\text{C}, \quad (64)$$

$$d\delta D/dt \approx 5,6\text{‰}/1^{\circ}\text{C}. \quad (65)$$

Среднегодовое значение δO^{18} в осадках различных районов как функция среднегодовой температуры воздуха на поверхности изображено на рис. 6 (из работы Дансгаарда [207]).

На основе уравнений (62) и (63) корреляционную зависимость между содержанием дейтерия и кислорода-18 в атмосферных осадках можно записать в общем виде:

$$\delta D = a \delta\text{O}^{18} + b. \quad (66)$$

При этом значении коэффициента a определяется из соотношения:

$$\frac{d\delta D}{d\delta\text{O}^{18}} = \frac{d\delta D}{dt} \bigg/ \frac{d\delta\text{O}^{18}}{dt} = \frac{0,56}{0,069} \approx 8,0.$$

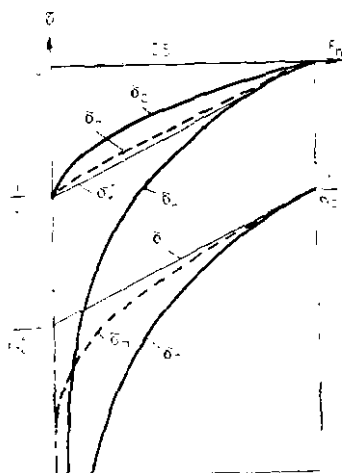


Рис. 5. Разделение изотопов в системе пар — конденсат как функция оставшегося количества пара F_v [207]: $\delta_{\text{п}}^*$ ($\delta_{\text{ж}}^*$) — равновесие между жидкостью и паром при изотермической конденсации; $\delta_{\text{п}}'$ ($\delta_{\text{ж}}'$) — то же, при конденсации в результате охлаждения; $\delta_{\text{п}}^*$ ($\delta_{\text{с}}^*$) — равновесие в процессе сублимации; $\delta_{\text{с}}$ — средний изотопный состав твердой фазы; $\delta_{\text{п}}'$ ($\delta_{\text{ж}}'$) — сублимация или конденсация охлаждением при условиях Релея; $\delta_{\text{ж}}$ — состав вновь образованного конденсата

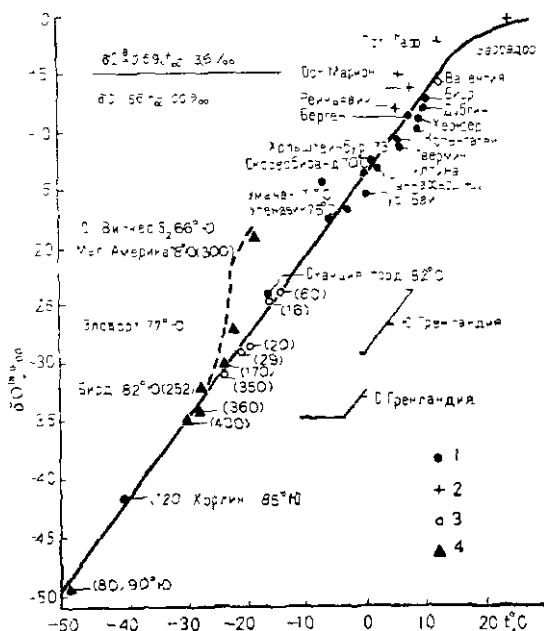


Рис. 6. Среднегодовое значение δO^{18} в осадках как функция среднегодовой температуры воздуха на поверхности Земли [207]

1 — континентальные станции в р-не Северной Атлантики, 2 — островные станции; 3 и 4 — станции Гренландии и Антарктиды. Цифры в круглых скобках обозначают общую мощность (в см) исследованных слоев снега

Изотопный баланс поверхностных водоемов суши

Изотопный состав поверхностных естественных и искусственных водоемов определяется рядом факторов, важнейшие из которых следующие [124].

1. Изотопный состав и количество атмосферных осадков, за счет которых происходит непосредственное питание водоема.

2. Изотопный состав воды поверхностных и подземных источников водопритока, а также скорость водопритока.

3. Изотопный состав паров атмосферной влаги, а также влажность воздуха.

4. Скорость расхода воды, вызванная оттоком, а также процессами испарения.

Материальный баланс водоема за время Δt описывается уравнением:

$$\Delta V = (\sum I + \sum Q - E) \Delta t + P, \quad (68)$$

где ΔV — изменения объема воды;

I — составляющая водопритока (поверхностного и подземного);

Q — составляющая поверхностного и подземного расхода воды;

E — средняя скорость испарения;

P — количество осадков, выпавших в течение времени Δt .

Уравнение изотопного баланса в этом случае будет иметь вид:

$$R_L \Delta V + V \Delta R_L = (\sum R_I I - \sum R_Q Q - R_E E) \Delta t - R_P P, \quad (69)$$

где R — средние значения изотопных отношений в составляющих притока и расхода воды.

Изотопный состав пара R_E воды, испаряющейся из водоема, может быть оценен следующим соотношением:

$$R_E = \frac{1}{k(1-\eta)} \left(\frac{R_L}{\alpha} - h R_a \right), \quad (70)$$

где k — отношение коэффициентов диффузии различных изотопных разновидностей воды;

α — коэффициент разделения;

R_a — отношение изотопов в паре атмосферной влаги;

h — относительная влажность воздуха;

R — изотопное отношение для воды водоема.

Как следует из уравнения (70), изотопный состав пара над водоемом в реальных условиях определяется как изотопным составом испаряющейся воды, так и содержанием изотопов в атмосферной влаге. Если бы в природных условиях испарение происходило по закону релеевской дистилляции, то вода и пар в любой момент времени находились бы в состоянии изотопного равновесия. В этом случае состав пара над водоемом был бы равен $R_E = R_{Lt} / \alpha$ (R_{Lt} — изотопный состав водоема ко времени t), а изотопный состав воды при сокращении объема водоема в процессе испарения воды описывался бы формулой Релея [19]:

$$R_{Lt} = R_L \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\alpha-1/\alpha} = R_L \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-\alpha/\alpha}, \quad (71)$$

где R_L и R_{Lt} — соотношение изотопов воды в водоеме в начальный момент и ко времени t ;

V_0 и V — начальный и конечный объем воды.

Если же при условиях Рэлея испарения объем водоема V_0 остается постоянным за счет водопритока, то изотопный состав воды в любой момент можно найти из уравнения [19]:

$$\ln \frac{\alpha - 1}{\alpha - R_{Li}/R_{Lr}} = \alpha \frac{V}{V_0}. \quad (72)$$

Предельное обогащение, которое можно достичь в этом случае при $V = \infty$, равно $R_{Li}\alpha$.

В реальных условиях изменение изотопного состава воды в испаряющемся водоеме не подчиняется закону Рэлея, так как здесь, как правило, отсутствует термодинамическое и изотопное равновесие между водой и паром.

Как было показано в предыдущем параграфе, при отсутствии термодинамического равновесия в системах скорость перехода молекул H_2O и H_2O^{18} из жидкой фазы в газообразную будет определяться кинетическим изотопным эффектом. В свою очередь кинетический изотопный эффект определяется различием коэффициентов диффузии молекул H_2O , HDO и H_2O^{18} . В отличие от процессов равновесного фракционирования, в которых коэффициенты разделения в системе жидкость—пар равны 1,08 для молекул H_2O — HDO и 1,009 для молекул H_2O — H_2O^{18} , различие в коэффициентах диффузионного разделения не столь велико. Для вышеупомянутых пар молекул эти коэффициенты равны 1,009 и 1,016 соответственно.

Наблюдаемое в природе соотношение между содержанием дейтерия и кислорода-18 в атмосферных осадках, которое описывается уравнением $\delta D = 8\delta O^{18} + 10$, свидетельствует о том, что конденсация влаги происходит здесь в условиях, достаточно близких к равновесным. Для этих условий коэффициенты разделения дейтерия и кислорода-18 могут быть приняты, как и для равновесных систем, равными 1,08 для дейтерия и 1,009 для кислорода-18 при 20°C .

При испарении в неравновесных условиях содержание дейтерия и кислорода-18 в паре лимитируется не только значением коэффициентов разделения, но и отношением скоростей диффузии молекул — коэффициент k в уравнении (70). Это обстоятельство приводит к тому, что наклон кривой в координатах δD , δO^{18} для вод открытых водоемов становится более пологим.

Как указывает Дансгаард [207], в этом случае коэффициент фракционирования можно представить в виде выражения $\alpha^{(k)} = \alpha \cdot k$. Тогда $\alpha_D^{(k)} = 1,08 \cdot 1,009 = 1,09$; $\alpha_{O^{18}}^{(k)} = 1,009 \cdot 1,016 = 1,025$.

Значение отношения $d\delta D/d\delta O^{18}$ можно найти путем дифференцирования уравнений (60) и (61), которые аналогичны зависимости (71), так как $V/V_0 = F$, а $\delta = R_{Li} - 1$ при $R_L = 1$:

$$\frac{d\delta D}{d\delta O^{18}} = \frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_{O^{18}}} \cdot F^{\varepsilon_D - \varepsilon_{O^{18}}}, \quad (73)$$

где $\varepsilon = (1 - \alpha)/\alpha$.

Уравнение (73) можно представить в приближенном виде:

$$\frac{d\delta D}{d\delta O^{18}} \approx \frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_{O^{18}}}, \quad (74)$$

так как показатель степени $\varepsilon_D - \varepsilon_{O^{18}}$ незначительно отличается от нуля и при заданной температуре является постоянной величиной.

Тангенс угла наклона прямой, описывающей изменения концентрации дейтерия и кислорода-18 в растворе при релеевском испарении (для $t = 20^\circ \text{C}$, $\alpha_D = 1.08$, $\alpha_{O^{18}} = 1.009$), будет равен:

$$\frac{d\delta D}{d\delta O^{18}} \approx \frac{(\alpha_D - 1) \alpha_{O^{18}}}{(\alpha_{O^{18}} - 1) \alpha_D} \approx 8. \quad (75)$$

В случае неравновесных условий испарения, когда вступают в действие кинетические факторы (при 20°C $\alpha_D^{(k)} = 1.09$, $\alpha_{O^{18}}^{(k)} = 1.025$), имеем:

$$\frac{d\delta D}{d\delta O^{18}} = \frac{(\alpha_D^{(k)} - 1) \alpha_{O^{18}}^{(k)}}{(\alpha_{O^{18}}^{(k)} - 1) \alpha_D^{(k)}} \approx 4. \quad (76)$$

Как видно из формул (75) и (76), при неравновесном испарении воды из замкнутых водоемов значения δD и δO^{18} не лежат на прямой Крайга, построенной для атмосферных осадков, а ложатся ниже ее, образуя прямую с меньшим наклоном (рис. 8).

В стационарных условиях, когда не происходит значительного изменения объема водоема, изотопный состав воды при условии хорошего перемешивания стремится к постоянной величине

$$R_L = \frac{(1-h) R_I \cdot S + h R_a / k}{1/\alpha k + (1-h)(1-S)} \quad (77)$$

где S — отношение средних скоростей водопритока и испарения.

Выражение (77) справедливо, если кратковременное изменение параметров α , R_I , R_a , h позволяет принять их средние величины постоянными во времени.

Если положить, что вода из водоема теряется только за счет испарения т. е. $S = I/E = 1$, то уравнение (77) примет вид:

$$R_L = \alpha k \left[(1-h) R_I + h \frac{R_a}{k} \right]. \quad (78)$$

Уравнение (78) дает величину максимального изотопного обогащения в водоемах с постоянным объемом. Очевидно, что при $h = 0$ (испарение при влажности воздуха, равной нулю) $R_L = \alpha k R_I$. Это выражение соответствует максимальному изотопному обогащению при испарении жидкости с постоянным уровнем в процессе релеевской дистилляции с заменой значения α на $\alpha \cdot k = \alpha^{(k)}$.

В пересыхающих водоемах, когда $(V/V_0) \rightarrow 0$, конечный изотопный состав воды может быть найден из выражения:

$$R_L = \frac{h R_a / k}{1/\alpha k - 1 + h}. \quad (79)$$

При $h = 1$, т. е. когда водоем находится в термодинамическом равновесии с паром, изотопный состав которого R_a не определяется изотопным составом воды в водоеме, имеем:

$$R_L = R_a \alpha. \quad (80)$$

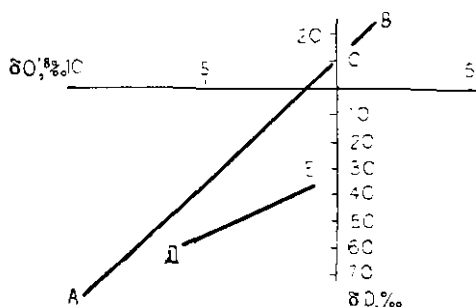


Рис. 8. Схематический график соотношения значений δD и δO^{18} для атмосферных осадков (AB) и для вод замкнутых водоемов суши (DE)

В этих условиях вода водоема приходит в изотопное равновесие с парами атмосферной влаги. Из формулы (77) следует, что изотопный состав воды водоема управляется как испарением, так и притоком воды с изотопным составом R_i . Вследствие этого для морей, в формировании водных масс которых большую роль играют реки, содержание дейтерия и кислорода-18 ниже, чем в океане. Так, для Черного моря $\delta D_{\text{СМОВ}} = -18,8\text{‰}$, а $\delta O^{18} = -3,15\text{‰}$; для Каспийского моря эти значения еще ниже.

Различие в соотношении δD и δO^{18} для воды замкнутых водоемов суши и для атмосферных осадков используется при решении многочисленных практических задач, связанных с определением взаимосвязи поверхностных и подземных вод.

Большое теоретическое и практическое значение имеет задача о накоплении дейтерия в эвапоритовых бассейнах, генетически связанных с водами океана. Изучение поведения дейтерия при испарительном концентрировании морской воды важно для решения вопросов палеогеогеологии, поскольку исходным для образования талассогенных седиментационных вод могут являться не только воды бассейна нормальной солености, но и сконцентрированные рассолы лагун, мелководных заливов и т. п. И если подземные воды древних морских бассейнов нормальной солености могут достаточно четко идентифицироваться по «морским» содержаниям дейтерия, то история седиментационных вод, образовавшихся из вод соленодных бассейнов, остается менее ясной. Существует мнение [103] о том, что рассолы, образовавшиеся в результате длительного испарения водоемов, имеют такое же содержание дейтерия, как и пьфильтрационные воды. Если это так, то дейтерий не может считаться показателем морского происхождения подземных рассолов.

Как было показано выше, в реальных условиях накопление дейтерия не подчиняется уравнению Рэлея, что обусловлено кинетическими факторами, а также изотопным обменом между жидкостью и парами атмосферной влаги. Гонфиантини [250] при изучении поведения тяжелых изотопов кислорода и водорода в процессе упаривания морской воды обнаружил пиверсию для соотношения изотопного состава системы пар—жидкость, которая наблюдается при упаривании воды примерно в 10 раз (рис. 9). Он правильно объяснил это явление возрастанием роли конденсирующихся паров атмосферной влаги в результате снижения скорости испарения раствора, что обусловлено уменьшением активности воды по мере увеличения концентрации солей. Такой подход к изучаемому процессу позволяет объяснить наблюдаемое явление. Однако уравнение, приведенное Гонфиантини, содержит ряд допущений, которые не позволяют использовать его при описании процесса выпаривания морской воды до очень малых фракций. В свою очередь это обстоятельство позволило А. И. Поливановой [103] сделать вывод о том, что содержание дейтерия в воде более высокой степени концентрирования солей (чем та, которая достигнута в опытах Гонфиантини, т. е. 10%) может резко уменьшаться, достигая значения, характерного для метеорных вод. Свое предположение А. И. Поливанова пытается подтвердить умозрительными рассуждениями об изменении коэффициента активности хлоридов магния, а также изменением химического типа воды. Она не учитывает роли скорости испарения в формировании изотопного состава испаряющейся жидкости, хотя в работах Крэйга [197], Ллойда [283] и Гонфиантини [250] показано, что эта роль весьма существенна.

Ллойд [283], изучая накопление тяжелых изотопов кислорода при выпаривании морской воды, пришел к выводу о том, что изменение изотопного состава жидкости можно объяснить теорией испарения Свердрупa, которая

рис. 9. Изменение концентраций дейтерия и кислорода-18 при испарении дистиллированной (1) и морской (2) воды [250]

рис. 10. Модель испарения по Свондрупу (а) и равновесная модель (б) [283].

1 — атмосфера; 2 — смешанный слой, 3 — диффузионный слой, 4 — равновесный слой, 5 — жидкая вода

рис. 11. Отклонение от релеевского процесса скорости накопления дейтерия в жидкости при ее испарении в зависимости от изотопного состава пара в смешанном слое.

Условные обозначения см на рис. 10.

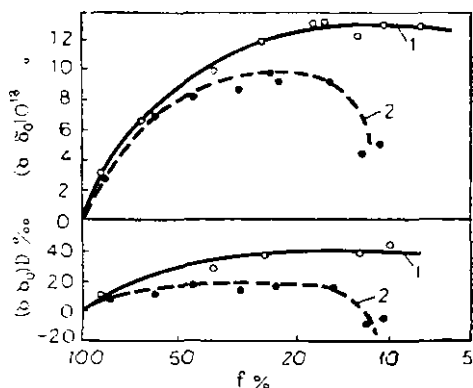


рис. 9

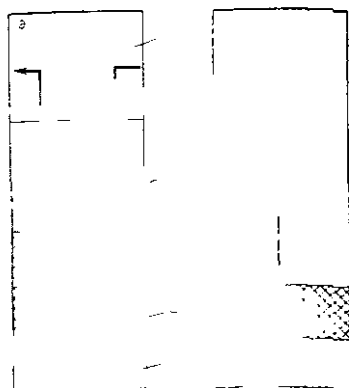


рис. 10

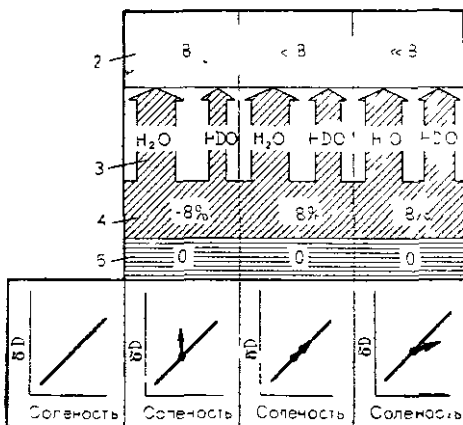


рис. 11

несколько отличается от теории равновесного испарения тем, что в ней предполагается наличие диффузионного и смешанного слоев (рис. 10). На рис. 11 изображена несколько измененная схема Ллойда, иллюстрирующая влияние изотопного состава пара смешанного слоя на формирование изотопного состава испаряющейся воды. Если содержание молекул HDO в смешанном слое больше (или равно) равновесной их концентрации по отношению к испаряющейся жидкости (что при 20°C соответствует обеднению паров дейтерием примерно на 8% по сравнению с жидкостью), то отвод паров HDO через диффузионный слой происходит менее интенсивно, чем паров H₂O. Концентрация тяжелого изотопа в жидкости увеличивается в подобном случае более интенсивно, чем это требует релеевский процесс. Изменение концентрации тяжелого изотопа в парах смешанного слоя (степень отклонения этой концентрации от равновесного значения) приводит к тому, что накопление дейтерия в испаряющейся воде может отклоняться в ту или иную сторону от прямой, описываемой уравнением Релея (см. рис. 11).

В реальных условиях концентрация дейтерия в смешанном слое (в атмосферной влаге), как правило, значительно ниже равновесной, что приводит к отрицательному отклонению процесса от закона Релея. Схема Ллойда наглядно иллюстрирует влияние изотопного состава пара атмосферной влаги на формирование изотопного состава испаряющейся воды. Однако по этой схеме практически невозможно объяснить инверсию в изменении изотопного состава при испарении морской воды, обусловленную увеличением концентрации солей в растворе. Несомненно, большую роль в формировании изотопного состава испаряющейся жидкости играют такие факторы, как скорость испарения и изотопный состав атмосферной влаги.

Для лабораторных экспериментов можно считать, что изотопный состав атмосферной влаги не определяется изотопным составом испаряющейся жидкости. При некоторых допущениях это справедливо и для природных эвапоритовых бассейнов (например, лагуна, соединенная протокой с морем). В этом случае скорость испарения жидкости будет пропорциональна разности давлений пара равновесного с жидкостью и пара атмосферной влаги:

$$G = k(p_{\text{ж}} - p_{\text{а}}), \quad (81)$$

где G — скорость испарения жидкости;
 $p_{\text{ж}}$ — равновесное давление пара над жидкостью;
 $p_{\text{а}}$ — давление водяного пара в атмосфере;
 k — коэффициент пропорциональности.

По закону Рауля $p_{\text{ж}} = p_{\text{ж}}^0 \cdot d$ (где $p_{\text{ж}}^0$ — равновесное давление пара над чистой водой для данной температуры; d — активность воды в растворе). Если принять, что $p_{\text{а}} = p_{\text{ж}}^0 \cdot h$ (h — относительная влажность), то

$$G = k p_{\text{ж}}^0 (d - h) = k \left(\frac{p_{\text{ж}}}{p_{\text{ж}}^0} - h \right). \quad (82)$$

При испарении чистой воды или насыщенных растворов активность воды в растворе остается постоянной ($d = 1$ для чистой воды и $d \approx 0,8$ для насыщенного раствора NaCl).

Если процесс испарения привел к накоплению в водоеме такого количества солей, что давление пара над жидкостью оказалось равным давлению пара атмосферной влаги ($d = h$), то конечный изотопный состав воды водоема в соответствии с уравнением (78) будет равен $R_L = R_{\text{а}} \cdot \alpha$, т. е. водоем будет находиться в динамическом равновесии с атмосферной влагой. Если потери воды из водоема происходят только за счет испарения и при этом объем воды уменьшается, то изотопный состав оставшейся части жидкости может быть рассчитан по уравнению:

$$R_L = \frac{\left[\left(R_0 \frac{d}{\alpha k} - d + h \right) - \frac{h R_{\text{а}}}{k} \right] \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{d/\alpha k - d - h}{d - h}} + \frac{h R_{\text{а}}}{k}}{d/\alpha k - d + h}, \quad (83)$$

где d — активность воды, меняющаяся в процессе испарения;
 $\frac{V}{V_0}$ — оставшаяся доля раствора;
 V_0 — начальный объем;
 R_0 — начальное изотопное отношение для жидкости.

Для предельного случая, когда $\frac{V}{V_0} \rightarrow 0$, конечный изотопный состав воды будет равен:

$$R_L = \frac{hR_a/k}{d/\alpha k - d - h}. \quad (84)$$

Эта формула аналогична зависимости (79), но в ней учитывается активность воды в растворе, значение которой $d \neq 1$.

Из уравнения (83) следует, что предельный изотопный состав при выпаривании дистиллированной воды ($d = 1$) и насыщенного раствора соли ($d < 1$) неодинаков, что подтверждается экспериментами. Если в растворе активность воды в процессе опыта не остается постоянной (при испарении морской воды), упаривание раствора будет происходить до тех пор, пока $d < h$. При $d = h$, в соответствии с уравнением (82), скорость испарения будет равна нулю.

Подставляя значения $d = h$ в уравнение (84), получим:

$$R_L = \alpha R_a, \quad (85)$$

т. е. предельный изотопный состав жидкости по отношению к парам атмосферной влаги будет равновесным. Этот результат аналогичен получаемому по уравнению (78), так как в обоих случаях предполагается, что водный бассейн находится в динамическом равновесии с парами атмосферной влаги.

Из опытов по выпариванию морской воды (рис. 12) видно, что изотопный состав испаряющейся воды при определенных условиях может претерпевать инверсию. Это обусловлено снижением скорости испарения в результате уменьшения активностей воды в жидкой фазе [104]. При $V \rightarrow 0$ содержание дейтерия стремится к стационарной величине, при которой $R_L = \alpha R_a$.

В реальном эвапоритовом бассейне с первоначальной нормальной морской соленостью при испарении воды происходит последовательная садка минералов и увеличение концентрации солей в оставшейся части раствора. Изменения состава морской воды на различных стадиях концентрирования приведены в табл. 5 (по данным Т. В. Галаховской [35]).

Как следует из табл. 5, на стадии садки галита происходит постепенное изменение состава воды (хлоридный натриевый состав трансформируется в хлоридный магниевый). По мере упаривания изменяется и активность воды (от $\sim 0,8$ в начале стадии садки галита до $\sim 0,6$ на стадии садки бишофита *), что ведет к снижению скорости испарения рассола на конечных стадиях выпаривания. В условиях высокой влажности воздуха этот процесс может приводить к некоторому уменьшению концентрации дейтерия в растворе. Величина такого уменьшения зависит от относительной влажности, изотопного состава атмосферной влаги, а также от скорости испарения раствора. Если относительная влажность воздуха в процессе упаривания составляет 70–80%,

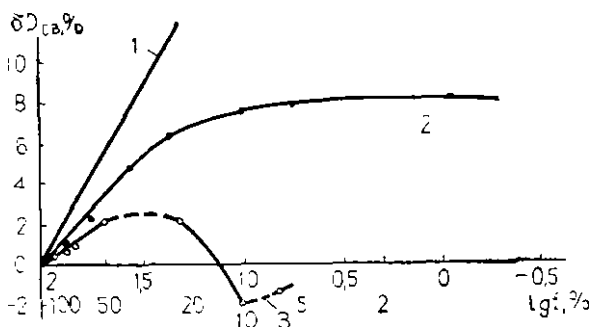


Рис. 12. Влияние влажности воздуха на накопление дейтерия в жидкости при испарении воды морской солености (из Атлантического океана).

1 — накопления дейтерия в случае рефракционной дистилляции; 2 — опытные данные при относительной влажности воздуха 40–50%; 3 — опытные данные при относительной влажности воздуха 70–80%.

* Значения активности оценены по скорости испарения.

Таблица 5

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА МОРСКОЙ ВОДЫ НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ [35]

Стадия садки	Содержание, ‰	Плотность, г/см ³	Ионный состав, вес. ‰						
			SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Σ ионов *
Карбонат кальция	25	1,10	1,00	7,31	0,12	0,50	0,16	4,05	13,1
Гипс	15	1,16	1,28	11,36	0,07	0,75	0,25	6,36	19,90
Галит	13	1,21	1,67	15,44	0,03	1,10	0,36	8,52	27,31
Эпсомит	1	1,30	6,33	14,37	0,11	4,80	1,86	2,16	29,83
Сильвин	1,6	1,30	5,53	18,21	0,01	6,39	2,22	1,25	34,44
Карналлит	0,9	1,32	4,55	19,59	0,03	6,95	1,82	0,77	33,88
Бишофит	0,7	1,35	3,03	23,58	—	8,81	0,02	0,28	36,25

* Вместе с другими ионами, не приведенными в таблице.

то, очевидно, в данных условиях морская вода не может быть упарена до стадии садки бишофита, и стационарный изотопный состав раствора $R_L = \alpha R_a$ будет достигнут на более ранних стадиях упаривания.

В прибрежных районах (если солеродный бассейн представляет морскую лагуну) изотопный состав пара R_a будет близок к равновесному с морской водой, т. е. будет равен величине R_m/α (где R_m — изотопный состав морской воды). При конденсации пара жидкая фаза обогащается тяжелым изотопом водорода в α раз, т. е. изотопный состав прибрежного эвапоритового бассейна в любом случае на конечных стадиях концентрации не должен значительно отличаться от изотопного состава морской воды (так как $R_L = R_a\alpha = \alpha \frac{R_m}{\alpha} = R_m$).

Для континентальных солеродных бассейнов малого объема (соляные озера) изотопный состав может быть значительно ниже морского по двум причинам. Во-первых, такие бассейны могут питаться подземными водами с изотопным составом более низким, чем у морских вод. Во-вторых, изотопный состав паров атмосферной влаги намного ниже состава паров, равновесных с океанической водой. Кроме того, на изотопный состав некоторых таких бассейнов ввиду их малого объема по сравнению с крупными эвапоритами морского генезиса большое влияние должны оказывать атмосферные осадки. За их счет происходит частичное питание бассейна главным образом в холодные сезоны года, когда концентрация дейтерия в осадках уменьшается в результате понижения температуры конденсации пара.

На основании приведенных экспериментальных данных приходим к выводу о том, что концентрация дейтерия в крупных эвапоритовых бассейнах морского генезиса на любых стадиях солености не будет значительно отличаться от содержания дейтерия в океане.

Процессы разделения изотопов водорода и кислорода в подземных водах

Как след. т из предыдущих разделов, процессы испарения — конденсации воды играют главную роль в разделении изотопов природных вод. В то же время испарение является непрямым атрибутом поверхностных условий, т. е. оно может происходить в поверхностных или неглубоко залегающих грун-

товых водах. Для глубоких подземных вод большинство гидрогеологов в настоящее время отрицает возможность подземного испарения в региональном масштабе. И. К. Зайцевым, например, показано [56], что гипотеза подземного испарения противоречит геотермическим и гидродинамическим условиям артезианских бассейнов. Так как рост температуры по мере увеличения глубины свойственен всем артезианским бассейнам, то следовало бы ожидать, что процессы концентрирования солевого состава подземных вод должны происходить повсеместно, и тем интенсивнее, чем больше геотермический градиент, глубина залегания и возраст пород. Однако сопоставление гидрохимической и гидротермической зональности бассейнов не подтверждает это положение. Поскольку наиболее крепкие рассолы, как правило, приурочены к наиболее глубоким впадинам артезианских бассейнов, их образование в результате испарения могло иметь место только при условии непрерывного поступления огромного количества инфильтрационных вод в самые глубокие части бассейнов. В действительности же возможность такой инфильтрации исключается, так как гидростатические давления на глубинах часто больше давлений, соответствующих абсолютным отметкам в областях питания.

Е. Ф. Станкевич [125] подчеркивает, что если бы подземное испарение имело место, то при таком испарительном концентрировании подземных вод количество выпадающего гипса должно было бы более чем в 2,5 раза превышать объем пор водовмещающих пород. Подземное испарение неминуемо привело бы к полнейшей химической колматации водоносных горизонтов, чего не наблюдается в действительности.

Наконец, С. И. Смирнов [119], подходя к проблеме подземного испарения с позиций термодинамики, доказывает отсутствие такого процесса в подземных водах ниже их водного зеркала.

Следовательно, испарение как основной процесс, ведущий к фракционированию изотопов водорода и кислорода после поступления поверхностных вод в глубокие водоносные горизонты, по меньшей мере в региональном плане не имеет места.

Рассмотрим, могут ли другие возможные процессы, происходящие уже в подземных условиях, изменять первоначальный облик природных вод в изотопном отношении.

По данным В. Н. Сойфера и др. [122], при интерпретации распределения дейтерия в подземных водах изменением отношения H/D в результате изотопного обмена, наблюдаемого в некоторых природных газах и водах ($HD \rightleftharpoons HDO$; $H_2S \rightleftharpoons HDO$), можно пренебречь в силу малого масштаба массообмена при этих реакциях и в силу наличия процессов, ведущих к смещению разделяемых фаз.

Клейтон и др. [347], ссылаясь на Роса, приводит сведения о том, что содержание дейтерия в сероводороде газовых месторождений на юго-западе Франции, равное 0,0085 ат.%, соответствует равновесию с 0,0150 ат.% дейтерия сопутствующих пластовых вод. Последние при контакте с естественным газом даже в условиях высоких температур ($+140^\circ C$) не изменяют характерных для них содержаний дейтерия.

Изотопный обмен между водородом воды и водовмещающих пород пренебрежимо мал, так как содержание водорода в циркулирующей воде безгранично велико по сравнению с содержанием водорода в водовмещающих породах. Если водород является одной из двух элементных составляющих воды — растворителя, то его содержание в литосфере, по данным А. П. Виноградова, составляет лишь доли процента. Крайнюю ограниченность масштаба этого процесса

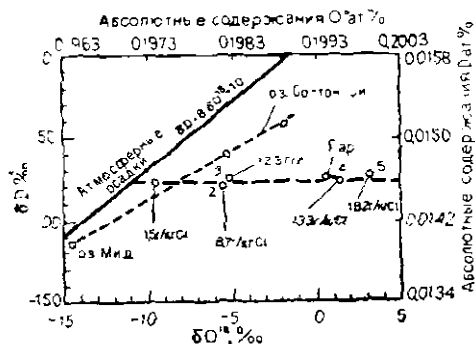


Рис. 13. Соотношение концентраций дейтерия и кислорода-18 в различных типах вод в районе оз. Солтан-Си [199].

1 — источник у подножья склона Шоколадных гор (17° С); 2 — воды грязевого вулкана на восточном побережье озера (39° С); 3 — воды из 300-метровой старой скважины, пробуренной для добычи углекислоты (42° С); 4 — рассол и пар из глубокой геотермальной скважины WGS; 5 — рассол из глубокой геотермальной скважины ПД-1 (> 300° С)

подземных вод при взаимодействии с породами отличается существенными особенностями, в основном в условиях высоких температур. Такие условия имеют место, например, в областях современной гидротермальной деятельности и в глубоких частях седиментационных бассейнов. Известно, что кислород является самым распространенным химическим элементом литосферы, его кларк составляет приблизительно 47%. По данным ряда исследователей [193, 199, 203, 259, 319, 347], в условиях повышенных температур вода обогащается тяжелым кислородом за счет изотопного обмена с кислородосодержащими породами (известняками, силикатами и др.), у которых изотопное отношение кислорода выше, чем у воды. Это явление изотопного обмена для кислорода получило название кислородного сдвига.

Пример изотопного кислородного сдвига иллюстрируется рис. 13. Приведенные на рисунке данные получены при исследовании термальных рассолов, выведенных скважинами в районе озера Солтан-Си в Калифорнии [199]*. Как видно из рис. 13, концентрация дейтерия с повышением температур исследуемых вод остается на уровне, соответствующем его содержанию в атмосферных водах данного участка, в то время как концентрация O^{18} резко возрастает с увеличением температур. На поверхности же (для озер Солтан-Си и Мид) содержания этих изотопов изменяются параллельно.

В связи с этим следует подчеркнуть, что мнение некоторых авторов [122] о симбатности (параллельности) концентраций D и O^{18} для природных вод ни в коем случае не является универсальным. Оно правомочно только для вод поверхностного цикла, как это было установлено Крейгом [200]. Для подземных вод эта параллельность нарушается за счет изотопного обмена кислорода между водой и водовмещающими породами, особенно при повышенных температурах, и это должно обязательно учитываться при проведении изотопных исследований. Изменения концентраций O^{18} в породах и подземных водах можно показать на другом характерном примере для района Лардерелло

подтверждают результаты целого ряда исследований. Например, по мнению Арнасона и Сигургейрссона [171], изучавших термальные воды Исландии, полученный ими фактический материал дает основание считать, что при движении подземных вод на значительное расстояние от области инфильтрации до места разгрузки в условиях большого перепада температуры в них не происходит изменения содержания дейтерия.

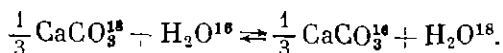
На основе анализа многочисленных опытных данных по различным геотермальным областям мира Крейгом [199, 203] четко установлено, что содержания дейтерия в водах гидротерм соответствуют его содержаниям в метеорных водах областей питания этих гидротерм. Поведение изотопов кислорода

* Работа была проведена с целью опровержения мнения о том, что указанные рассолы являются глубинными рудоносными флюидами.

(Италия) [232]. Морской известняк, обычно характеризующийся содержанием O^{18} , равным $\sim 0,2053$ ат.‰ *, заметно обеднен этим изотопом. В то же время вода, мигрирующая в этих известняках, имеет концентрации O^{18} от 0,1979 ат.‰ * в области питания до 0,1983—1,1989 ат.‰ * в месте выхода на поверхность источников или в скважинах. Концентрация дейтерия при этом практически неизменна и равна его концентрации в метеорных водах области питания.

Величина изотопного кислородного сдвига подземных вод зависит от нескольких факторов: от концентрации O^{18} в «первоначальных» водах, участвовавших в их формировании, от концентрации O^{18} в водовмещающих породах, от степени изотопного равновесия между водовмещающими породами и водой и от температуры, соответствующей этому равновесию.

Обогащение тяжелым кислородом воды и обеднение им известняков происходит согласно реакции:



Подобные реакции изотопного обмена в аналогичных условиях происходят также в результате взаимодействия подземных вод с силикатными и с другими кислородсодержащими породами. Поэтому в конечном итоге вода гидротерм вулканических областей и глубокие воды артезианских бассейнов оказываются обогащенными тяжелым кислородом по сравнению с первоначальным изотопным составом воды в области питания.

Фракционирование изотопов водорода и кислорода в результате фильтрации вод через водовмещающие породы практически отсутствует. На основе проведенных исследований было показано [122], что при движении подземных вод в песчаниках и аргиллитах свиты Горячего Ключа на протяжении сотен метров фракционирование изотопов водорода не наблюдалось (точность анализов фотонейтронным методом при этом составляла $\pm 3\%$ от измеряемой величины). При значительно большей точности определений (доли %) при масс-спектрометрических измерениях, по данным Дегенса [210], было найдено, что при фильтрации подземных вод на расстоянии 1100 км по выдержанному погружающемуся горизонту песчаников Нубийской серии в Северной Африке изотопный состав кислорода практически не изменялся (колебания составляли всего 0,9%). При исследованиях было отобрано 40 проб воды с интервалом в 35—180 км по профилю. Очевидно, в этом случае условия для изотопного обмена кислорода отсутствовали, хотя химический состав подземных вод изменялся значительно.

Если рассматривать процесс фильтрационного фракционирования в общем случае, то от области питания к более погруженным частям артезианского бассейна содержание дейтерия должно уменьшаться за счет отставания дейтерия от протия. В природной же обстановке при движении подземных вод от областей питания содержание дейтерия в хорошо промытых структурах остается неизменным [199, 232], а в артезианских бассейнах с крайне замедленным движением вод [44, 252, 347] увеличивается. Это объясняется различной долей участия древних морских седиментационных вод при смешивании их с современными диффузионными водами метеорного происхождения. Отсюда можно сделать важный косвенный вывод. Если и имеет место фильтрационное фракционирование изотопов водорода при движении вод через пористую среду,

* При пересчете из относительных концентраций в абсолютные.

то оно не может быть выявлено на фоне содержания дейтерия за счет примеси седиментационных вод.

Другие природные процессы фракционирования изотопов подземных вод практически не имеют значения. Так, фракционирование изотопов водорода под действием гравитации нивелируется более мощными гидродинамическими процессами. Процесс бактериального фракционирования, довольно энергично происходящий в лабораторных условиях, в природных условиях мало заметен, поскольку даже при максимальном количестве бактерий (десятки миллионов в 1 мл) их общий вес не превышает 1 мг в литре. Такой вывод естествен так как изотопный обмен является результатом не только отдельных процессов фракционирования, но и масштабов их проявления. Последние названные эффекты разделения изотопов водорода природных вод были справедливо отнесены к эффектам «второго порядка малости» [122].

Глава II

Стабильные изотопы водорода и кислорода при изучении закономерностей движения природных вод и их генезиса

При сопоставлении количества растворенных веществ и растворителя в различных природных водах нетрудно видеть, что и по весу, и по объему их соотношение, как правило, складывается в пользу воды — растворителя. Так, в пресных водах растворитель составляет 99,9 вес.% и более, в соленых 95% и более, в рассолах — обычно более 60%, и только в сверхкрепких хлоридных кальциевых рассолах на растворитель приходится менее 50% по весу от всех составляющих.

Несмотря на эти давно известные соотношения между растворителем и растворенными и взвешенными в нем компонентами, при экспериментальном исследовании процессов движения воды в природе и особенно ее происхождения до недавнего времени предметом изучения были, как правило, растворенные в воде минеральные и органические вещества, газы и микрофлора. В то же время основной объект исследования воды — растворитель выпадал из поля зрения естествоиспытателей, так как отсутствовали технические возможности количественного определения составляющих молекулы воды. Кроме того, существовало ошибочное мнение о неизменности изотопного состава природных объектов, в том числе и воды, что сдерживало развитие работ в этом направлении. Иногда под понятием «изучение состава подземных вод» понимается изучение минеральной, органической, газовой, бактериальной и других составляющих, но не основной — молекул H_2O .

А между тем, изотопы водорода и кислорода молекул воды являются идеальным индикатором всех процессов движения воды в природе, происходящих на протяжении всей истории ее существования на Земле. Изотопы кислорода являются также надежным индикатором процессов взаимодействия воды с другими природными объектами (породами, органическими соединениями, газами и т. д.). Изотопный состав воды — растворителя является как глобальным, так и региональным индикатором природных процессов, поэтому трудно переоценить ту информацию, которую он в себе несет. Научная проблема исследования стабильных изотопов водорода и кислорода воды состоит в том, чтобы расшифровать эту информацию, найти правильное толкование фактическим данным, поскольку природные процессы имели и имеют сложный характер и изменяются во времени. При решении научных и прикладных задач с использованием стабильных изотопов воды в исследованиях наиболее правильно опираться на общие геологические, гидрологические, океанологические и гидрогеологические условия протекания изучаемых процессов.

Механизм движения воды на Земле является солнечная энергия. От Солнца на Землю каждую секунду поступает около $1,8 \cdot 10^{14}$ кВт или $1,8 \cdot 10^{24}$ эрг тепловой энергии. Около 40% этой энергии поглощается и отражается атмосферой и около 10^{24} эрг достигает земной поверхности, треть из которой ($\sim 3 \cdot 10^{23}$ эрг) расходуется на испарение с поверхности океана и континентов.

В настоящее время из общего количества воды на Земле, оцениваемого в $(1,8-2,7) \cdot 10^{24}$ г (см. табл. 4), в непрерывном круговороте находятся следующие объемы [89]: среднегодовое количество осадков $3,96 \cdot 10^{20}$ г; из них над океаном $2,97 \cdot 10^{20}$ г; над сушей $0,99 \cdot 10^{20}$ г; испарение с поверхности океана $3,34 \cdot 10^{20}$ г; с суши $0,62 \cdot 10^{20}$ г; сток с суши $0,37 \cdot 10^{20}$ г.

В атмосфере постоянно содержится в среднем около $0,13 \cdot 10^{20}$ г влаги, что соответствует примерно 24 мм воды на 1 см^2 земной поверхности. При среднегодовом количестве осадков в 780 мм/см^2 получаем, что водяной пар в атмосфере обновляется ~ 32 раза в год или каждые 11 дней. При этом выпадающие на поверхность океана и суши осадки распределяются примерно пропорционально их площадям: $\frac{3}{4}$ из общего количества над океаном и $\frac{1}{4}$ — над сушей. Осадки, выпадающие над сушей, содержат $\frac{2}{3}$ континентальной влаги и примерно $\frac{1}{3}$ влаги, поступающей с океана. Следовательно, если водяной пар над сушей, так же как и над океаном, обновляется каждые 11 дней, то за счет океанического пара это обновление происходит каждые 33 дня. Если допустить, что осадки, выпадающие над океаном, так же как и над сушей каждый раз обновляются на $\frac{1}{3}$ за счет подъема и испарения глубинных вод, то полный водообмен океана будет происходить примерно через каждые 14 000 лет.

Приводимые цифры по глобальному водообмену являются средними за длительный период. В то же время для решения многочисленных прикладных задач океанологии, гидрологии и гидрогеологии мы стремимся к такому пониманию глобальных и региональных закономерностей движения воды на Земле, которое позволяло бы нам составлять удовлетворительные прогнозы развития природных процессов на требуемый момент времени. Для достижения этой цели фундаментальное значение имеет правильное понимание закономерностей формирования и эволюции гидросферы Земли. В связи с этим происхождение и эволюция гидросферы остается одной из главнейших проблем для наук о воде.

Работы по использованию стабильных изотопов водорода и кислорода были направлены как на изучение закономерностей формирования изотопного состава воды отдельных природных резервуаров, так и на интерпретацию наблюдаемой картины распределения изотопов для установления процессов движения воды в природе и ее генезиса. Характерной особенностью изотопных исследований в целом и непременным условием их успеха является необходимость понимания общих глобальных закономерностей распределения индикатора во всех элементах гидросферы. Нельзя, например, правильно понять характер распределения стабильных изотопов в атмосферных осадках и поверхностных водах на континентах, не представляя этой закономерности для океана и атмосферы. Соответственно, невозможно правильно трактовать данные об изотопном составе отдельных типов подземных вод, не зная, что делается на поверхности континентов и в атмосфере. В этом, собственно, и заключается единство природных вод, связанных непрерывным процессом движения.

Ниже мы рассмотрим основные задачи, связанные с изучением движения природных вод и их генезиса, которые решались на основе использования наблюдаемых закономерностей распределения стабильных изотопов в океане, атмосфере, в поверхностных и подземных водах континентов.

Движение воды в океане

Несмотря на значительную однородность изотопного состава океанической воды, пределы изменения концентраций D и O^{18} в широтном плане и по глубине достаточно велики, чтобы служить надежным индикатором происходящих процессов. Эти пределы для глубоких океанических вод более чем на порядок превышают точность, с которой современная методика и техника масс-спектро-

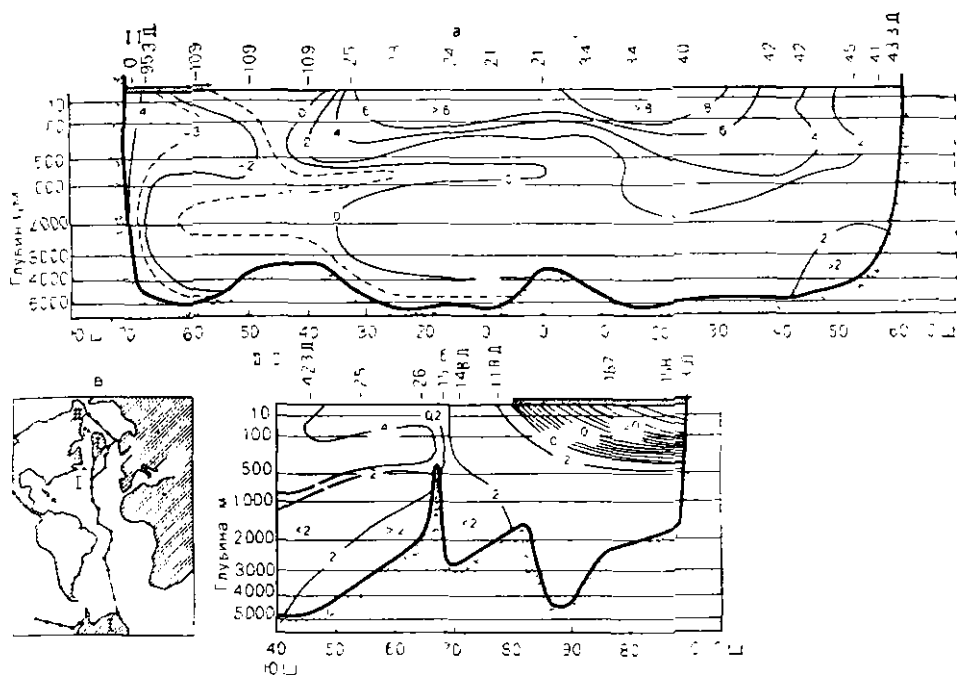


Рис. 14. Распределение относительных концентраций дейтерия (в ‰) по разрезу в водах Атлантического океана и бассейна Арктики [311].

а — разрез по Атлантическому океану от Антарктиды до Гренландии; б — разрез по бассейну Арктики от Северной Атлантики до Аляски; в — схема сечений в плане

метрических измерений позволяет производить определения дейтерия ($\pm 0,2\%$) и кислорода-18 ($\pm 0,02\%$).

На основе исследований, выполненных Эпштейном, Фридманом и Крейгом с соавторами [198, 218, 311, 349] можно составить достаточно полную картину распределения D и O^{18} в водах океана. Исследовалось значительное количество образцов океанической воды, отбравшихся во время экспедиционных работ в основных бассейнах океана. Количество отобранных образцов воды ограничено по отношению к размерам океана. Однако отбор образцов в наиболее характерных пунктах отдельных бассейнов, выбранных по общепринятым океанологическим данным, высокая точность проводившихся измерений и совпадение фактических данных и принципиальных выводов, сделанных различными авторами, не вызывает сомнений в надежности полученных результатов.

На рис. 14 и 15 в изолиниях показана картина распределения дейтерия по разрезу и в поверхностном слое вод Атлантического океана и бассейна Арктики, составленная Фридманом [311]. По условиям распределения концентраций отдельных изотопов и по наблюдаемой картине перемешивания океанических вод в их толще обычно выделяют три слоя. Поверхностный слой (глубиной до ~ 500 м) характеризуется наиболее широкими пределами изменения и региональными вариациями изотопного состава. Глубинный слой (ниже ~ 1000 м) отличается весьма тщательным смешением воды и однородностью изотопного состава в пределах всего океана. Промежуточный, или смешивающий, слой (от ~ 500 до ~ 1000 м) характеризуется некоторыми

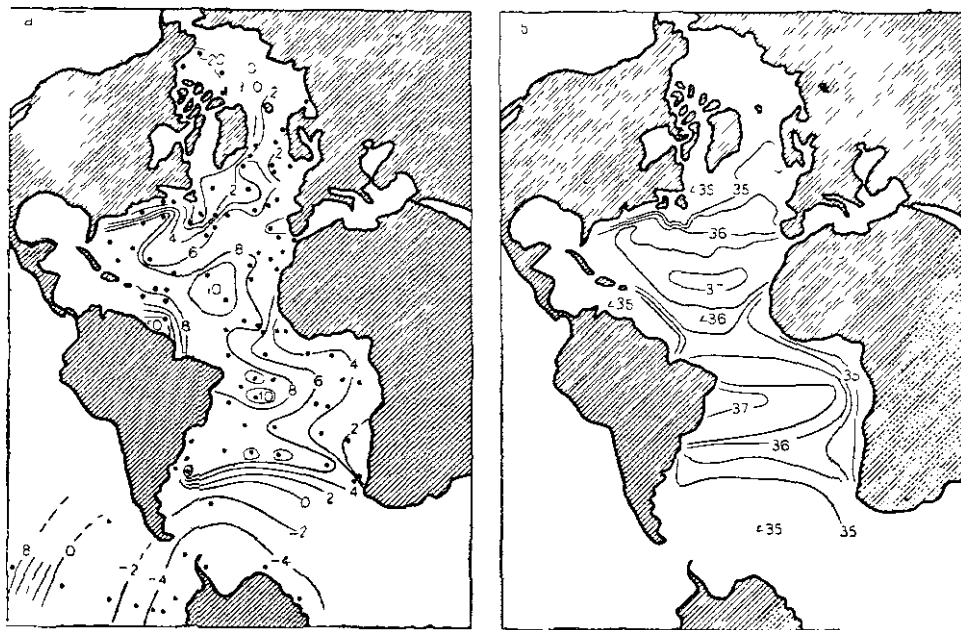


Рис. 15. Распределение относительных концентраций дейтерия (а) и солености (б) для бассейнов Атлантического океана и Арктики [311]

средними параметрами. Иногда в разрезе океанических вод выделяют придонный слой, имеющий в некоторых бассейнах свои региональные особенности.

Глубинный слой океана, включающий примерно $\frac{3}{4}$ объема его воды, по изотопному составу практически может считаться представительным для всей гидросферы Земли. На основе опытных данных Фридман дает следующие средние величины концентраций дейтерия для отдельных бассейнов глубинного слоя океана (табл. 6) *.

Картина распределения кислорода-18 в глубоких водах океана, по данным Крейга [198], представляется в табл. 7.

Из анализа приведенных данных вытекают следующие общие закономерности в распределении D и O^{18} в глубоких водах океана [198].

1. Содержание дейтерия и кислорода-18 в океанических водах северного полушария выше, чем в водах южного полушария.

2. Воды Арктического бассейна весьма однородны по изотопному составу и практически не отличаются от вод Норвежского моря, но отличаются от глубоких вод Северной Атлантики.

3. Воды Атлантического океана перемешиваются в северном направлении и имеют значительные вариации даже в субтропических широтах северного полушария.

4. Глубокие воды Индийского и Тихого океанов весьма однородны по изотопному составу, но имеют некоторые вариации в высоких южных широтах. При этом содержание тяжелых изотопов повышается в сторону низких широт.

* Здесь и далее содержания дейтерия и кислорода даются относительно стандарта океанической воды (СМОВ), абсолютные значения которого приведены в предыдущей главе.

Таблица 6

РЕГИОНАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
СРЕДНИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ДЕЙТЕРИЯ
В ГЛУБИННОМ СЛОЕ ОКЕАНА [311]

Регион	Среднее содержание дейтерия δD , ‰	Количество пунктов от- бора проб	Количество проб
Арктический бассейн	$+2,2 \pm 1,0$	6	22
Норвежское море	$+2,2 \pm 0,7$	6	22
Северная Атлантика	$+1,2 \pm 0,8$	15	44
Южная Атлантика	$-1,3 \pm 0,6$	7	11
Тихий океан	$-1,4 \pm 0,4$	5	8
Антарктиче- ский бассейн	$-0,9 \pm 0,8$	10	19
Приполярная Антарктика	$-1,7 \pm 0,8$	6	16

Таблица 7

РЕГИОНАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
СРЕДНИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КИСЛОРОДА-18
В ГЛУБИННОМ СЛОЕ ОКЕАНА [198]

Регион	Среднее содержа- ние кислоро- да-18 δO^{18} , ‰	Соче- тность, ‰
Северная Атлантика	$+0,12$	34,93
Антарктика (донные воды)	$-0,45$	34,65
Индийский океан	$-0,18$	34,71
Тихий океан:		
арктический ре- гион ($55-65^\circ$ ю. ш.)	$-0,21$	34,700
южный регион ($22-40^\circ$ ю. ш.)	$-0,17$	34,707
экваториальный бас- сейн (6° ю. ш.— 30° с. ш.)	$-0,17$	34,692
северный регион ($44-54^\circ$ с. ш.)	$-0,17$	34,700
Приполярная Антарк- тика	От $-0,3$ до $-0,2$	34,69

5. Воды Тихого и Атлантического океанов и приполярные воды Антарктики весьма близки по изотопному составу.

6. В водах глубоких тихоокеанских впадин относительное содержание O^{18} примерно на 0,02% выше, чем для глубоких вод этого океана в целом.

7. Для глубоких вод океана в целом между содержанием D и O^{18} выдерживается достаточно близко линейная зависимость вида $\delta D = n\delta O^{18}$. Величина n в этой зависимости равна примерно 10 с некоторыми региональными отклонениями.

При рассмотрении картины распределения тяжелых изотопов воды в океане наблюдается природная закономерность, состоящая в стремлении к достижению постоянства изотопных концентраций по всему объему воды. Основным механизмом, который приводит к наблюдаемым вариациям в концентрациях D и O^{18} , являются процессы, происходящие в поверхностном океаническом слое воды и имеющие региональный характер. В поверхностном слое в результате испарения воды и взаимодействия с атмосферой идет непрерывное обогащение или обеднение воды тяжелыми изотопами. Дальнейший процесс перераспределения изотопов в океане происходит в результате смещения поверхностных и глубоких вод в региональном и глобальном масштабе.

В табл. 8 в дополнение к рис. 15 приведены данные о концентрациях O^{18} в поверхностных водах Северной Атлантики, полученные Эпштейном и Майе-дой [218] и пересчитанные Крейгом относительно стандарта океанической воды (СМОВ).

Изотопные соотношения для поверхностных океанических вод значительно изменяются в широтном плане. Однако и в этом случае для экваториальных и умеренных широт между D и O^{18} сохраняется линейная зависимость вида $\delta D = n\delta O^{18}$. Значение n изменяется в зависимости от соотношения объемов испарения и осадков для данного региона и равно: для северной части Тихого

Таблица 8

СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА-18
В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ
СЕВЕРНОЙ АТЛАНТИКИ (ПО КРЕЙГУ [24])

Место отбора проб	Содержа- ние кисло- рода-18 60 ¹⁸ , ‰	Соленость, ‰
43° 04' с. ш., 19° 40' з. д. Район Бермудских остро- вов	+0,68 +1,11	35,80 36,3
То же	+1,00	36,4
» »	+1,30	36,8
28° 05' с. ш., 60° 49' з. д.	+1,32	36,78
Гольфстрим, р-н Норвегии	+0,26	35,2
44° 09' с. ш., 68° 18' з. д.	-0,95	33,0
Район Гренландии	-11,33	16,2
Восточный берег Гренлан- дии	-3,34	29,3

По данным Крейга (со ссылкой на Уаста) [198], величина отношения испарение — осадки составляет: для экваториального пояса 0,67, для пояса пассатов 2,0 (максимальная), для высоких широт (выше 40°) 0,5.

Изотопный состав осадков изменяется с широтой в соответствии с закономерностями, изложенными в предыдущей главе. Первые осадки, конденсирующиеся из пара, имеют максимальное содержание тяжелых изотопов, поскольку давление насыщенного пара для тяжелых молекул воды ниже, чем для легких, и они конденсируются преимущественно раньше легких. Практически первые осадки имеют изотопный состав, близкий к изотопному составу морской воды данного региона. По мере продвижения паров за пределы района испарения они обедняются тяжелыми изотопами. Поэтому в тех широтах, где наблюдается баланс испаряющейся и выпадающей в осадках влаги, изотопный состав поверхностных вод остается постоянным и наиболее близок к среднему составу океана. В регионах, где испарение превышает осадки, происходит обогащение поверхностных вод относительно D и O¹⁸. В полярных районах, где осадки преобладают над испарением, а поступающий сюда водяной пар содержит наиболее низкие концентрации D и O¹⁸, поверхностные воды значительно обеднены последними. Крейг [198] приводит следующие региональные пределы изменения концентраций кислорода-18 в осадках: для тропиков и субтропиков от 0 до -5‰, для умеренных широт от -5 до -15‰ и для полярных регионов ниже -15‰.

Процесс формирования изотопного состава пара при испарении и молекулярном обмене над поверхностью океана имеет достаточно сложный неравновесный характер. На рис. 16 приведены результаты исследований Крейга [198], проведенные в Тихом океане по определению вариаций кислорода-18 в водяном паре. Отбор образцов пара производился на высоте корабельной мачты. На графике показаны также кривая изменения O¹⁸ в поверхностных водах района исследований и кривая содержания O¹⁸ для равновесного состояния пара по отношению к поверхностному слою воды при наблюдаемых температурах. При сравнении фактических данных с расчетными для равновесного

океана 7,5, для Северной Атлантики 6,5 и для Красного моря 6.

Факторами, определяющими региональные изотопные вариации в поверхностном океаническом слое являются: соотношение между испарением и осадками, континентальный сток и в ряде случаев субмаринная разгрузка подземного стока, замерзание морской воды, поступление воды от полярных и приполярных ледников, а также от таяния морского льда, смешение поверхностных и глубоких вод океана. Из перечисленных факторов основным является испарение с поверхности океана и его соотношение с осадками в данном регионе. Известно, что в экваториальных и в высоких широтах осадки превосходят испарение, в то время как в зоне пассатов наблюдается обратная картина.

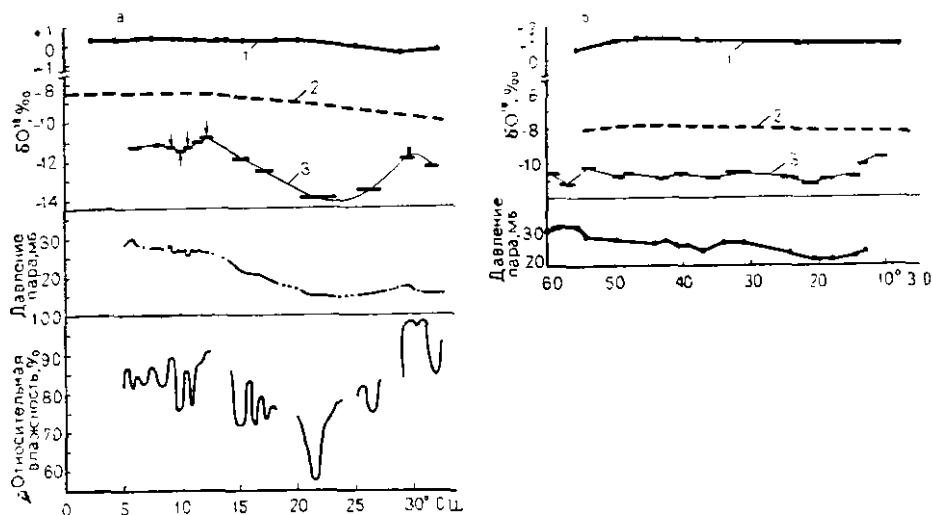


Рис. 16. Широтные (а) и долготные (б) распределения концентраций кислорода-18 в водяном паре над участком Тихого океана.
1 — для поверхностного слоя воды; 2 — для равновесных условий; 3 — для водяного пара (опытные данные) [198]

пара видно, что наблюдаемая разница в содержании O^{18} достигает значительных величин. Максимальное отклонение составляет $4,5\text{‰}$ и приходится на северную часть пояса пассатов ($18\text{--}26^\circ$ с. ш.), т. е. на область максимальных испарений. Проведенные Крейгом аналогичные исследования в Северной Атлантике вдоль 20° с. ш. показали, что за исключением небольших краевых отклонений изотопный состав пара достаточно однороден и по O^{18} примерно на 3‰ легче равновесного пара. Отсюда сделан вывод — вариации изотопного состава пара по широте более заметны, чем по долготе. Физико-химические эффекты неравновесных условий испарения и конденсации воды с поверхности рассмотрены в предыдущей главе.

При замерзании воды в полярных регионах происходит дальнейшее разделение изотопов водорода и кислорода. Процесс протекает в равновесных условиях и приводит к обогащению льда относительно воды в поверхностном слое примерно на 2‰ для O^{18} и на 20‰ для D [198, 311]. Этот эффект в целом не слишком велик. Более существенное влияние на формирование изотопного состава поверхностного слоя воды полярных бассейнов оказывает вода, поступающая при таянии ледников и снега, которые образуются при аккумуляции атмосферных осадков. Аналогичный эффект вызывают континентальный сток и субмаринная разгрузка подземного стока в шельфовой зоне континентов. Формирование изотопного состава океанических вод в конечном итоге связано с процессом смешения водных масс поверхностного и глубинного слоев. Смешение происходит в процессе глобального и регионального перемещения воды в океане. Фактическая картина распределения изотопов дейтерия и кислорода в сочетании с другими классическими экспериментальными данными может быть использована для изучения закономерностей движения воды в океане.

Как известно, классической основой экспериментальных океанографических исследований является зависимость между температурой и соленостью океанической воды. Возникает естественный вопрос, добавляют ли что-либо

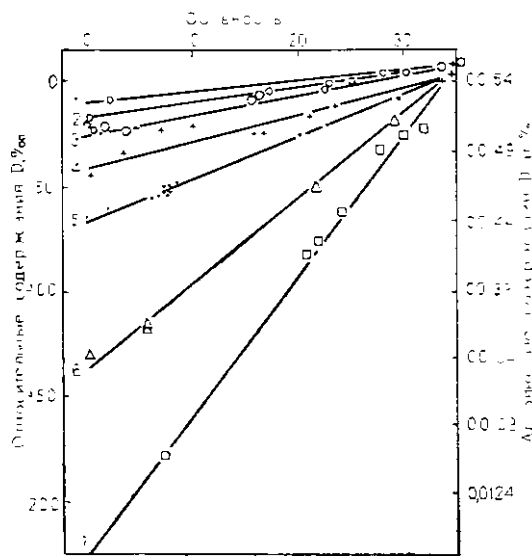


Рис. 17. Взаимосвязь содержания дейтерия и солености для морской воды ряда прибрежных районов [311]. 1 — Венесуэльский залив; 2 — побережье Атлантики у штата Джорджия; 3 — побережье Атлантики у штата Сев. Каролина; 4 — Чесапикский залив (штат Виргиния); 5 — Балтийское море; 6 — бухта Гампильтона (ш-ов Лабрадор); 7 — Гренландские фьорды

нового данные об изотопном составе морской воды. На этот вопрос следует ответить однозначно утвердительно. В пользу сказанного можно привести следующие два аргумента. Солевой состав является характеристикой морской воды — раствора, дейтерий и кислород-18 — показателями воды — растворителя. При изменениях концентраций солей в поверхностном слое океана под действием испарения и осадков содержание солей в этом слое зависит от конечной разности испарившейся и выпавшей в осадках воды. Содержание изотопов водорода и кислорода в поверхностном слое, напротив, связано с соотношением воды — испарившейся и выпавшей в осадках. Следовательно, изотопный состав и соленость морской воды взаимно дополняют друг друга, характеризуя воду — раствор с разных позиций: с позиции растворенных в ней компонентов и с позиции воды — растворителя. На рис. 17 приведены

опытные данные о взаимосвязи содержания дейтерия и солености для экстуариев ряда прибрежных районов, полученные Фридманом [311]. Из рис. 17 видно, что опытные точки ложатся на прямые, наклон которых характерен для смеси в разных пропорциях пресной и соленой воды данного региона. Все линии сходятся в точке, характеризующей соотношение дейтерия и солености для глубоких вод Северной Атлантики или для их модификации на меньших глубинах в океане на более низких широтах. Концентрации дейтерия, соответствующие нулевой солености, характеризуют пресную воду данного региона. Как следует из рис. 17, содержание дейтерия в пресных водах изменяется с широтой в значительных пределах, достигая экстремального значения у фьордов Гренландии. Эти данные близки к концентрациям дейтерия в континентальных поверхностных водах соответствующих регионов.

Взаимосвязь изотопного состава и солености для приповерхностных и глубоких океанических вод хорошо иллюстрируется опытными данными Крейга [198], которые представлены на рис. 18 для Тихого и на рис. 19 для Атлантического океанов. Крейг дает следующую интерпретацию приведенных сведений относительно взаимосвязи и перемещения приповерхностных и глубоких океанических вод.

1. Положение глубоких вод на графике изотопный состав — соленость отражает средний химический и изотопный состав океанической воды. Отправной точкой для приповерхностных вод на том же графике является их географическое положение соответствующее нулевому балансу воды в испарениях и осадках. Положение этой точки определяется пересечением экваториальных, пассатных и полярных соотношений рассматриваемых параметров. В масштабе

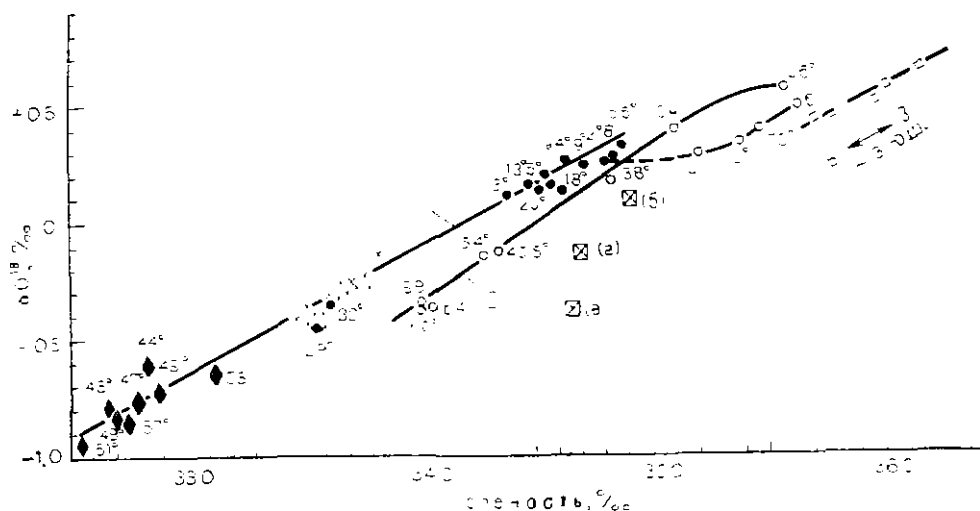


Рис. 18. Взаимосвязь концентраций кислорода-18 и солености поверхностных вод Тихого океана для [северных (1) и южных (2) широт и для глубоких вод Тихого океана (3), Северной Атлантики (б), Антарктики (в) (Пробы воды, отобраны во время разных экспедиций [198]

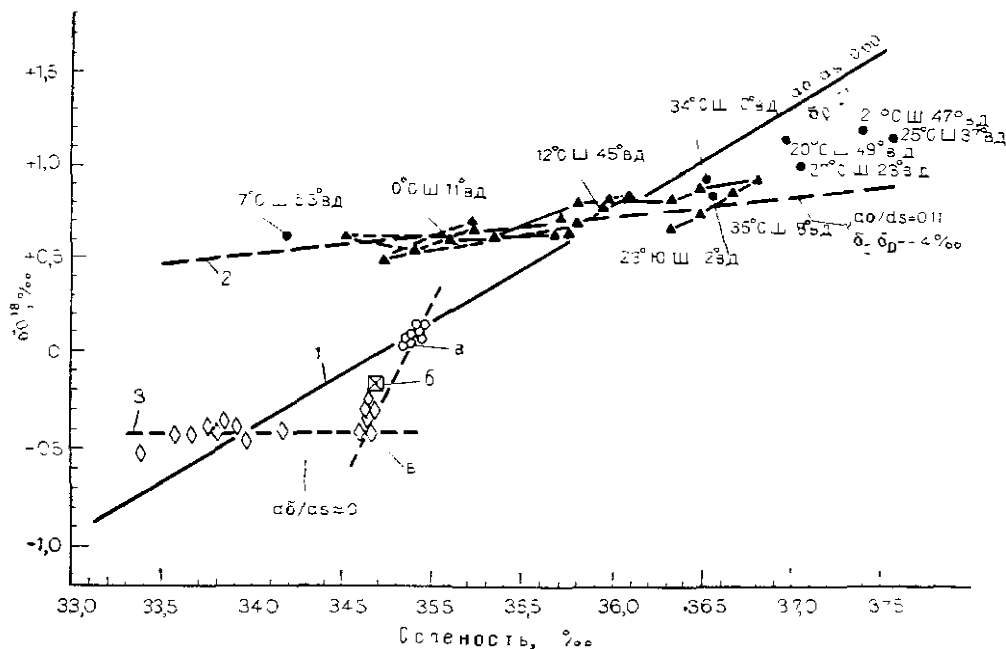


Рис. 19. Взаимосвязь концентраций кислорода-18 и солености поверхностных вод Атлантического океана, для северного региона (1), экваториального пояса (2) и моря Уэдделла (3), глубоких вод [Северной Атлантики (а), Индийского и Тихого океанов (б), Антарктического бассейна (в) [198]

геологического времени состав приповерхностных и глубоких вод должен варьировать в определенных пределах. Вариации изотопного состава кислорода во времени фиксируются продуктами жизнедеятельности океана и являются основой кислородной палеотермометрии.

2. В глубоких водах Тихого океана (см. рис. 18) не наблюдается идентичных соотношений изотопного состава и солености, зафиксированных для приповерхностных вод этого бассейна, что свидетельствует об отсутствии конвективных перемещений водных масс между приповерхностными и глубокими водами в пределах этого бассейна. Воды южной части Тихого океана имеют более высокую соленость, чем воды его северного региона при близких значениях O^{18} . Состав приповерхностных вод в южных высоких широтах Тихого и Атлантического океанов весьма близок и контролируется приполярными условиями Антарктического региона. Тангенс угла наклона прямой, характеризующей соотношение изотопный состав — соленость, для приповерхностных вод южного полушария больше, чем для северного, что свидетельствует о различных широтных вариациях состава воды в двух полушариях, возможно, отражая эффект присутствия континентов в северном полушарии. Кроме того, высокие широты обоих полушарий в общем отличаются большей величиной отношения изотопный состав — соленость, чем низкие, отражая тем самым широтную зависимость изотопных соотношений в осадках. В южном полушарии Тихого океана от 30° ю. ш. к экватору наблюдается изотопная петля, где при близком содержании O^{18} соленость изменяется от 35,5 до 34,5‰. Природа этой петли не выяснена.

3. Из данных, приведенных на рис. 18, следует, что приповерхностные воды Тихого океана вносят незначительный вклад в формирование его глубоких вод. Аналогичная картина наблюдается и для Индийского океана. Наряду с очевидностью пополнения глубоких вод Тихого и Индийского океанов за счет глубоких и донных вод Атлантики и Антарктического региона, процесс этот идет не путем простого смешения воды двухкомпонентного состава, поскольку на графике она лежит за пределами линии, соединяющей эти два источника. Для получения воды требуемого состава по определению Крейга необходима «третья компонента», имеющая несколько меньшую соленость, но тот же изотопный состав. Исследования других авторов, основанные на анализе соотношений температура—соленость, приводят к тому же выводу. При этом в качестве возможной «третьей компоненты» называются воды промежуточного слоя Тихого и Индийского океанов. Наряду с возможностью участия этих вод в формировании глубоких вод Тихого и Индийского океанов, Крейг называет также приполярные глубокие воды, имеющие требуемый изотопный состав и соленость и обнаруженные в Южной Атлантике в водах моря Узделла. Для решения данного вопроса требуются дальнейшие более детальные исследования.

Приповерхностные воды северной части Тихого океана (см. рис. 18) характеризуются средним тангенсом угла наклона прямой изотопный состав—соленость, равным $\sim 0,54$. В отличие от Эпштейна [218], который придает большое значение в формировании состава вод субарктического региона континентальному стоку пресных вод, Крейг [198] находит, что решающее значение здесь имеет преобладающий характер морских осадков над испарением.

4. Глубокие воды Северной Атлантики, в отличие от вод Тихого океана, формируются за счет смешения с приповерхностными, о чем свидетельствует их положение на линии приповерхностных вод диаграммы изотопный состав—соленость (см. рис. 19). Этот вывод совпадает с известными классическими

данными о конвективном смешении приповерхностных и глубоких вод в данном регионе. Здесь также хорошо согласуются данные об изотопном составе приповерхностных вод и высокоширотных осадков.

Характерным для приповерхностных вод Атлантического океана является резкое различие средних величин отношения изотопный состав—соленость для экваториального района и пояса пассатов с одной стороны, и высокоширотного региона — с другой. В отличие от Тихого океана, в экваториальном регионе этого бассейна при низком содержании солёности наблюдаются относительно высокие концентрации O^{18} в приповерхностных водах.

В Южной Атлантике приповерхностные и подповерхностные воды моря Уэдделла характеризуются относительным постоянством содержания O^{18} при значительных пределах изменения солёности ($\delta O^{18} = -0,45\text{‰}$, солёность изменяется от 33,4 до 34,6 ‰). Солёность этих вод незначительно ниже солёности тихоокеанских поверхностных вод. Снижение солёности приполярных вод этого региона отражает эффект разбавления воды за счёт таяния морского льда.

Антарктические донные воды, определявшиеся в двух пунктах (64° 55' ю. ш. и 52° 10' з. д. с глубины 2935 м; 64° 00' ю. ш. и 40° 50' з. д. с глубины 4609 м), имеют солёность 34,66 ‰ и $\delta O^{18} = -0,45\text{‰}$, что соответствует условию минимума солёности морской воды при ее замерзании и опускании на дно. Изотопный состав этой воды тот же, что и у поверхностных вод. Следовательно, процесс формирования донных вод Антарктики за счёт погружения приповерхностных отчетливо прослеживается как по кислороду-18, так и по дейтерию (см. рис. 14).

На рис. 19 можно также наблюдать возможность поступления антарктических вод из промежуточного слоя в глубокие воды Тихого и Индийского океанов в качестве недостающей там «третьей компоненты».

В изучении условий и закономерностей распределения изотопов кислорода и водорода в океанических водах с целью изучения их перемещений в глобальном и региональном масштабе сделаны лишь первые шаги. Они показали значительные потенциальные возможности стабильных изотопов, которые наряду с классическими параметрами океанической воды — ее солёностью и температурой — значительно расширяют наши экспериментальные возможности изучения динамики океана.

Связь океана с поверхностными водами континентов

Единство природных вод на Земле определяется их генетическим родством, которое поддерживается на протяжении всей истории существования гидросферы. Основной резервуар гидросферы — океан содержит около 97% всей воды. Остальные 3% представлены полярными и континентальными ледниками, в которых аккумулировано около 2,2% воды в твердой фазе, подземными водами — около 0,7% и поверхностными водами континентов — менее 0,05%. Водяной пар в атмосфере составляет небольшую часть воды — около 0,0015%, однако он является наиболее динамичным элементом гидросферы, поддерживающим генетическую связь океана с поверхностными и подземными водами континентов. При массе атмосферы около $5,2 \cdot 10^{21}$ г водяной пар содержит около $1,3 \cdot 10^{19}$ г воды, что составляет 0,25%. Средняя синоптическая скорость движения воздуха в атмосфере равна 10^3 см/сек, а время среднего влагооборота равно 11 дням, так что процесс смешения гидросферы протекает весьма интенсивно. В предыдущем разделе отмечено, что из $\sim 4 \cdot 10^{20}$ г ежегодных осадков четвертая часть приходится на континенты и три четверти — на океаны.

В то же время испарение с поверхности океана выше, чем с континентов, и составляет соответственно 85% и 15%. Разница между осадками и испарением над континентами в 10%, или $\sim 3,7 \cdot 10^{18}$ г, является той массой воды, которой океан ежегодно обменивается с континентами через атмосферу, а континенты возвращают в океан тот же объем воды в виде поверхностного и подземного стока.

Важнейшей проблемой гидрологии является установление природных закономерностей, управляющих процессом круговорота воды на Земле и изменением соотношения его элементов во времени. Совершенно бесспорным является факт существования процесса испарение—конденсация—атмосферные осадки с момента появления воды на Земле. Однако до сих пор не ясно, как изменялся объем гидросферы и составляющие водного баланса во времени, если ее происхождение было связано с постепенным выплавлением воды из недр Земли. Если объем земного океана большую часть истории Земли оставался постоянным, то возникает вопрос о механизме и времени его появления. В происхождении гидросферы и ее эволюции, а также в эволюции элементов круговорота воды во времени решающую роль играла температурная история Земли. Геологические и палеонтологические факты свидетельствуют о наличии вековых колебаний температуры на поверхности Земли в пределах 6—8° С. Причины этих температурных флуктуаций остаются неизвестными. А между тем они играют важную роль в эволюции поверхностных оболочек Земли, поскольку к этим казалось бы небольшим температурным изменениям весьма чувствительны атмосфера, гидросфера и биосфера, в которых в экстремальные периоды температурных колебаний наблюдаются катастрофические явления. Температурные колебания в поверхностных оболочках Земли прослеживаются до архейского времени, т. е. примерно 2,7 млрд. лет назад. Наиболее древние породы, обнаруженные на Земле, имеют возраст около 3—4 млрд. лет. Какие либо следы более ранних температурных процессов не сохранились, поскольку они ведут уже во времена высокотемпературной эволюции Земли.

Изучение изотопных соотношений водорода и кислорода воды и других объектов (пород, газов, органических и минеральных остатков погребенных организмов и т. д.), взаимодействовавших в прошлом с водой, позволяет пролить свет на эволюцию гидросферы и ее происхождение. Этому вопросу посвящена специальная глава книги. В настоящем разделе мы рассмотрим некоторые принципиальные положения формирования изотопного состава воды, которая непрерывно перемещается из океана через атмосферу в виде водяного пара и атмосферных осадков и снова попадает в океан и частично на континенты. Это поможет полнее понять механизм движения воды в природе и на основе наблюдаемых в реальных условиях данных об изотопных отношениях молекул воды подойти более обоснованно к составлению глобального и регионального водного баланса. Кроме того, выяснение закономерностей распределения стабильных изотопов воды, участвующей в круговороте, позволит более обоснованно подойти к проблеме эволюции гидросферы и ее происхождения.

Задача состоит в том, чтобы выяснить, какими величинами изотопных соотношений характеризуется водяной пар, поступающий с поверхности океана в атмосферу, и как распределяется изотопный состав различных частей пара, из которых формируются осадки, выпадающие над океаном и над континентами. В конечном итоге задача сводится к составлению водного баланса на генетической основе.

Глобальная оценка средних изотопных соотношений водорода и кислорода для океанического пара может быть дана из условия баланса испаряющейся и выпадающей в осадках воды. Из условий материального баланса испарение —

осадки ($E = P$) вытекает, что $\delta_E = \delta_P$, т. е. при возвращении воды в океан должен восстанавливаться ее прежний изотопный состав. Если рассматривать изотопный баланс океана в цикле испарение — осадки, то континенты в этом процессе играют незначительную роль, поскольку они получают в виде осадков всего 10% испаряющейся с поверхности океана воды. В связи с этим Крейг [198] предлагает рассматривать океан как замкнутую систему. Естественно, что для отдельных региональных океанических условий должны учитываться влияние континентального стока и поступления воды при таянии полярных ледников.

На основании фактических данных о распределении осадков, величины которых коррелируют с площадями широтных поясов, можно принять следующие примерные величины широтного распределения концентраций O^{18} :

Широта	Доля осадков	δO^{18} , ‰ (среднее значение)
0—20°	0,5	—2
20°—40°	0,4	—5
40°—90°	0,1	—15

Используя эти данные, Крейг выводит средние расчетные величины изотопных отношений для океанического пара и осадков, которые имеют значения для $\delta O^{18} = -4\text{‰}$ и для $\delta D = -22\text{‰}$. Эти цифры близки и для средних континентальных осадков, кроме высоких широт, где указанные величины значительно ниже, но доля осадков этих районов для Земли в целом невелика. По данным детальной оценки изотопного водного баланса для северо-американского континента [198] среднее значение $\delta O^{18} = -5\text{‰}$ и $\delta D = -30\text{‰}$, что хорошо согласуется с принятыми выше значениями.

Если бы испарение с поверхности океана происходило в равновесных условиях при отсутствии эффектов кинетики и влажности атмосферы, то средние величины изотопных отношений следовало бы принять для $\delta O^{18} = -9\text{‰}$ и для $\delta D = -70\text{‰}$, как это получено Эпштейном и Дансгаардом [207, 218]. Фактически наблюдаемые экспериментальные данные об изотопном составе пара над поверхностью океана (см. рис. 16) свидетельствуют о том, что изотопные отношения для него значительно ниже тех, которые вытекают из материального баланса и даже ниже значений, соответствующих равновесным условиям (δO^{18} изменяется от -11 до -14‰). Указанные факты по Крейгу объясняются характером устойчивых глобальных циркуляций атмосферного воздуха, которые определяют условия захвата и транспортировки водяного пара, а также конденсации из него атмосферных осадков. Грубая схема этого процесса такова. Сухой атмосферный воздух опускается к поверхности океана в регионе пассатов, где захватывает водяной пар и перемещает его в сторону экваториального пояса. Там водяной пар поднимается в высокие слои атмосферы, охлаждается и конденсируется, выпадает в виде осадков. Другая, меньшая часть водяного пара вместе с воздухом устремляется из пояса пассатов в высокие широты, где он претерпевает аналогичный цикл. Эта общая устойчивая система атмосферных циркуляций, в которых изотопные вариации и влажность воздуха отражают условия его перемещения и смешения, нарушается местными вертикальными конвективными течениями, богатыми водяным паром, которые формируют зоны насыщенных влагой кучевых облаков. Так что в природе мы никогда не имеем полного насыщения влагой какого-либо атмосферного слоя, а имеем локальные области конденсации в общем потоке циркулирующих масс воздуха и водяных паров. В этих условиях даже при отсутствии влияния эффекта кинетики процесса пар над океаном никогда не будет находиться в равновесии с водой.

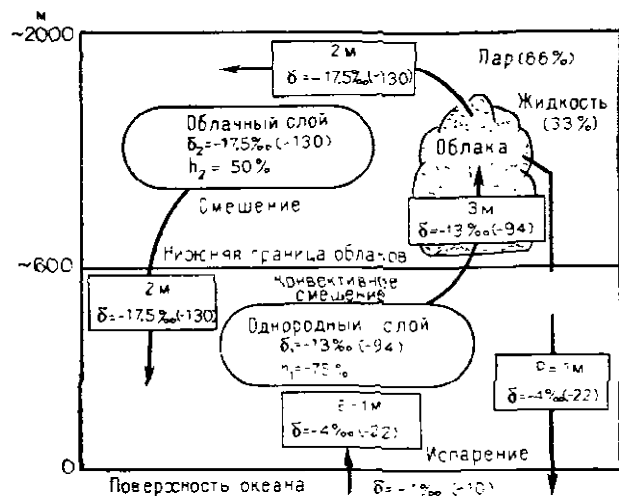


Рис. 20. Двухслойная модель формирования изотопного состава водяного пара и осадков и их перемещения в системе океан — атмосфера — океан для пассатно-экваториального региона [198]

Изотопные вариации водяного пара и осадков объясняются Крейгом на основе упрощенной модели равных осадков. Он предполагает, что над океаном имеется однородный слой атмосферного пара, а в районе осадков наблюдается весьма мощный восходящий поток испаряющейся с поверхности океана влаги, так что по сравнению с этим потоком в осадках выпадает лишь незначительная часть влаги. В этом случае изотопный состав осадков будет формироваться за счет одноактного равновесного фракционирования конденсирующейся влаги с атмосферным паром. Из уравнений изотопного баланса он получает следующие характерные соотношения δD и δO^{18} для элементов рассматриваемой системы. Тангенс угла наклона прямой осадки ($\delta O^{18} = -4\text{‰}$, $\delta D = -22\text{‰}$) — атмосферный пар ($\delta O^{18} = -13\text{‰}$, $\delta D = -94\text{‰}$) равен 6, а для прямой атмосферный пар — равновесный пар ($\delta O^{18} = -8\text{‰}$, $\delta D = -67\text{‰}$) он равен 5,5. Тангенс угла наклона прямой атмосферный пар — поверхностный слой воды океана ($\delta O^{18} = +1\text{‰}$; $\delta D \approx +5\text{‰}$) около 6,5. Для изотопных соотношений системы равновесный пар — восходящий поток испаряющейся с поверхности океана влаги имеют значение как эффект кинетики, так и атмосферная влажность. Если эффект кинетики равен нулю, то восходящий поток влаги будет тяжелее, чем равновесный пар. Однако если эффект кинетики достаточно велик при относительно низкой влажности, может быть обратная связь. В нормальных условиях для реальных параметров связи океан — атмосфера равновесный пар легче восходящего потока испаряющейся влаги. Обратная картина в природе может наблюдаться лишь для очень высоких широт.

Трудности в развитии модели, отвечающей наиболее полно процессам формирования изотопного состава перемещающейся через атмосферу влаги, связаны с изменчивостью режимов испарения и обмена влагой для различных регионов океана. Наиболее важным с точки зрения обмена влагой океаническим регионом является пассатно-тропический регион между 30° с. ш. и 30° ю. ш., который охватывает до 50% площади Земли с $3/4$ годового объема осадков и испарений. Структура атмосферы этого региона, по данным многочисленных экспериментальных исследований, и соответствующие характерные средние значения изотопных отношений отдельных элементов атмосферы, по данным Крейга [198], показаны на рис. 20. Модель представлена двумя слоями атмосферы. До высоты 600 м над уровнем моря выделяется хорошо перемешан-

яый турбулентными течениями однородный нижний слой. Влажность этого слоя резко изменяется в первых 10—20 м выше уровня моря и далее до 600 м остается близкой к постоянной величине, равной 75%. Второй, облачный слой характеризуется активным процессом конвективного смешения опускающегося в крупных масштабах сухого воздуха с местными восходящими струйчатыми потоками, богатыми водяным паром, вокруг которых формируются кучевые облака. Высота второго слоя ограничивается распространением преимущественно конвективно перемешивающейся влажной области внешних пассатов. Выше этой области начинается инверсионная зона пассатных ветров, покрываемая сухой зоной верхней тропосферы. Инверсионная зона варьирует от 2 км в поясе внешних пассатов до 4 км вблизи экватора. Указанные два основных слоя разделены переходным слоем мощностью 100—300 м, который характеризуется уменьшением влажности почти по линейному закону в сторону облачного слоя. Влажность последнего достаточно однородна и равна 50%. Если проблему изотопного баланса обменивающейся влаги рассматривать лишь с принципиальных позиций работы системы в стационарных условиях, то данная модель может в какой-то степени представлять взаимосвязь всей атмосферы с океаном. При этом должен выдерживаться как материальный, так и изотопный баланс системы испарение—осадки. Потери испаряющейся с поверхности океана влаги (10%) и поступающей на континенты здесь не учитываются. Если принять для нижнего однородного и верхнего облачного слоев классические значения влажности, равные 75% и 50% соответственно и испарение — осадки 1 м/год, а изотопные отношения принять равными, исходя из фактически наблюдаемых данных, для водяного пара однородного слоя $\delta O^{18} = -13\text{‰}$, $\delta D = -94\text{‰}$ и для поверхностного слоя воды океана $\delta O^{18} = +1\text{‰}$ и $\delta D = +10\text{‰}$, то модель определяется следующими уравнениями.

Первое уравнение определяет баланс масс влаги в системе:

$$P = I(h_1 - h_2), \quad (86)$$

где P — количество осадков; h_1 и h_2 — влажность нижнего однородного и верхнего облачного слоев; I — постоянная обмена между нижним и верхним слоями, равная потоку влаги между ними при условии насыщенного состояния воздуха.

Как показано на рис. 20, этим уравнением характеризуется поток влаги, равный слою воды в 3 м, перемещающийся из нижнего слоя в верхний, и 2 м — из верхнего в нижний.

Второе уравнение связывает изотопный состав и влажность двух слоев:

$$h_1(\delta_P - \delta_1) = h_2(\delta_P - \delta_2), \quad (87)$$

где δ_P — изотопное отношение для осадков;

δ_1 и δ_2 — изотопные отношения для пара нижнего и верхнего слоев.

Из последнего уравнения для верхнего облачного слоя при известных других параметрах получаем $\delta_2 O^{18} = -17,5\text{‰}$ и $\delta_2 D = -130\text{‰}$.

Третье уравнение, связывающее изотопный состав осадков и водяного пара, может быть составлено на основе принятой модели образования осадков. Можно положить, что конденсация осадков происходит в пределах верхнего слоя из водяного пара нижнего слоя в результате конвективного смешения воздуха между двумя слоями и при определенных параметрах пара облачного слоя. Но в этом случае изотопный состав пара облачного слоя определяется уравнением (87). Для получения уже фиксированных изотопных отношений для осадков δ_P и для пара облачного слоя δ_2 при известных давлениях пара необходимо иметь коэффициенты фракционирования $O^{18} = 1,0135$ и $D = 1,124$.

Этим значениям соответствует начальная температура выпадения осадков от -10 до -20°C , что значительно ниже наблюдаемых температур в действительности. Изотопные данные независимо показывают, что осадки формируются из восходящего потока влаги, идущего из нижнего слоя, являющегося составным элементом обменного процесса между двумя слоями. В то же время требование соблюдения температурных критериев приводит к выводу о том, что конденсация пара, поднимающегося из нижнего слоя, является не простым процессом образования осадков в равновесных условиях, а представляет более сложный механизм инверсионной дистилляции.

Двухслойная модель атмосферы, рассмотренная Крейгом для принципиальной оценки изотопного баланса влаги при взаимодействии океана с атмосферой, является основой для развития более детальных моделей изучения движения воды через атмосферу на основе изотопных исследований как в пределах океанических регионов, так и в системе океан—континенты. Однако, в отличие от океанических условий цикла испарение—осадки, где утечкой 10% испаряющейся влаги на континенты можно было пренебречь, при рассмотрении изотопного баланса для континентальных регионов положение несколько изменяется. В общем балансе континентального водообмена 10% океанической влаги составляют уже 40%. Остальные 60% влаги представляют собой повторные с поверхности континентов испарения ранее выпавших осадков. Так что если исходить из предыдущих рассмотрений (см. рис. 20), то 40% водяного пара континентального региона будет поступать из нижнего и верхнего слоев океанической атмосферы с фиксированным изотопным составом в зависимости от пропорций смещения пара из двух слоев. Изотопные отношения влаги, испаряющейся с поверхности континентов, будут иметь более низкие значения по сравнению с влагой, испаряющейся с поверхности океана. В то же время концентрации D и O^{18} для суммарного стока воды с континентов в океан будут повышенные по сравнению с их содержанием в осадках и будут соответствовать (в согласии с изотопным балансом) изотопным отношениям водяного пара, поступающего с поверхности океана на континенты.

Как уже отмечалось в предыдущей главе, формирование изотопного состава атмосферных осадков протекает в равновесных условиях. Поскольку степень конденсации водяного пара в атмосфере зависит главным образом от температуры, то, как было показано Дансгаардом [208], относительное содержание тяжелых изотопов в осадках будет находиться в прямой зависимости от температуры их формирования. На рис. 6 уже была показана зависимость, полученная Дансгаардом [207], между относительным содержанием O^{18} в осадках и температурой воздуха на примере среднегодовых данных по ряду пунктов Атлантического бассейна северного полушария. Следствием этой зависимости являются сезонные вариации изотопного состава в осадках: в осадках весенне-летнего сезона появляются повышенные концентрации тяжелых изотопов по сравнению с осенне-зимним. Аналогичная закономерность наблюдается с изменением широты местности: осадки в более высоких широтах обеднены тяжелыми изотопами по сравнению с низкими широтами. С увеличением высоты местности в горных районах содержание тяжелых изотопов также уменьшается. При подъеме на каждые 100 м содержание дейтерия падает на 2.5‰ и O^{18} — на $0,3\text{‰}$.

Зависимость между изотопными отношениями и температурой воздуха определяется из уравнений (62) и (63).

Наклон прямой, на которую ложатся опытные точки (см. рис. 20), составляет $0,69\text{‰}$ на 1°C . Дансгаард отмечает, что при таком наклоне прямой в тем-

температурном интервале 0—10° С, когда начальная температура соответствует 20° С, процессу формирования осадков наиболее близко отвечают условия изобарического охлаждения водяного пара. Для гренландских пунктов данные больше соответствуют адиабатическим условиям с равновесными условиями системы пар—лед. В то же время, как видно из рис. 6, есть ряд отклонений от линейной зависимости. В связи с этим Э. Эрикссон [226] предостерегает от возможных ошибок при выборе соответствующей модели перемещения в атмосфере пара и формирования осадков. Он отмечает, что в этом случае необходимо принимать во внимание крупномасштабные эффекты, вызываемые вихревой диффузией. Связь между δD и δO^{18} для осадков хорошо выдерживается по уравнению (67), за исключением случаев, когда в низких широтах осадки подвергаются повторному испарению, не достигнув поверхности Земли.

Рассматривая условия формирования изотопного состава осадков, небезынтересно привести данные об эволюции изотопных отношений во времени на примере антарктических льдов. Эпштейном и др. [219] были исследованы образцы льда при бурении в 1968 г. скважины на антарктической станции Бёрд (80° 01' ю. ш., 119° 31' з. д.), расположенной на высоте 1530 м над уровнем моря. Изотопные исследования льда проведены в интервале глубин 99—2162 м при полной глубине скважины 2164 м. Геоморфологические условия поверхности суши в этом районе таковы, что опасность каких-либо катастрофических поступлений льда в прошлом из других районов мало вероятна, также как отсутствовали признаки наличия замерзшей морской воды на поверхности земли, хотя ее отметка более чем на 600 м ниже уровня моря.

На рис. 21 приведены результаты указанных исследований, где каждая точка представляет среднее значение для образца воды, полученного из керна льда размером от 30 до 151 см. Исключением являются последние точки у дна скважины, которые представляют точечные образцы. Соотношение между δO^{18} и δD для исследованного профиля удовлетворяет уравнению $\delta D = 7,98\delta O^{18}$. Возраст льда по глубине скважины рассчитывался из условия скорости осадконакопления с учетом значения современной аккумуляции осадков, равного 12 г/см²·год воды. В левой части рисунка вертикальный масштаб глубин скважины и возраста нелинейны, поскольку возраст опережает масштаб глубин. В правой части рисунка, построенного для δO^{18} , возраст слоев и их мощность, начиная с глубины 1000 м, построены в линейном масштабе.

По характеру и величинам изменения изотопных отношений льда во времени авторы работы следующим образом интерпретируют полученные ими данные. Если наблюдаемые изменения изотопных отношений в пределах верхних 300 м за последние 2500 лет могут быть связаны с различными случайными факторами, приводившими к колебаниям температуры на 2—3° С ниже, чем теперь, то в пределах глубин 1050—2160 м они совершенно определенно свидетельствуют о значительных климатических изменениях в прошлом. Соответствующий этим изменениям интервал времени 11 000—75 000 лет назад связывается с известным в палеоклиматологии Висконсинским периодом похолодания на Земле. При этом по изменениям изотопных отношений во времени можно выделить наиболее холодные интервалы, соответствующие 17 000, 27 000, 34 000 и 46 000 лет, и более теплые, соответствующие 25 000, 31 000 и 39 000 лет назад. Весьма интересно, что последняя фаза максимального похолодания (отмечена 17 000—11 000 лет назад) совпадает с окончанием Висконсинского периода похолодания для Северного полушария. Аналогичные совпадения по двум полушариям наблюдаются и для других фаз похолодания и потепления за весь отмеченный период. Данные, характеризующие придонную часть

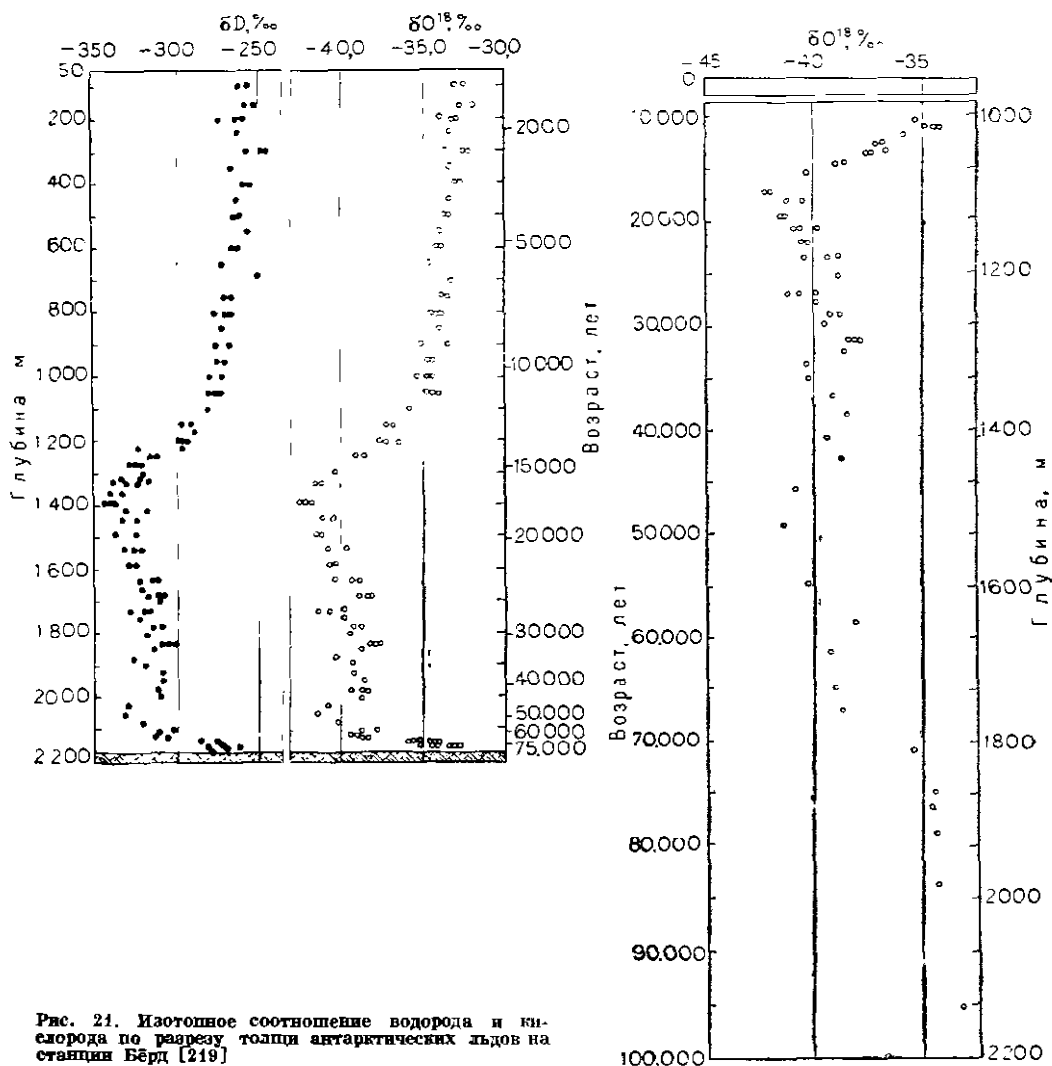


Рис. 21. Изотопное соотношение водорода и кислорода по разрезу толщи антарктических льдов на станции Бёрд [219]

льда, очевидно, являются свидетелями межледникового периода с температурой выше современной для станции Бёрд, который должен был закончиться 75 000 лет назад. Данные Эмилиани [216], основанные на изучении изотопов кислорода ископаемых пелагических фораминифер, а также исследования гренландских льдов по оценке интервалов времени Висконсинского оледенения близки к приведенным выше. Амплитуда колебания температуры между периодом оледенения и межледниковым временем (см. рис. 21) составляет 7—8° С. По данным Эмилиани и других авторов, температура в эти периоды изменялась для экваториальной части Атлантики примерно на 5—6° С, для Карибского бассейна — на 7—8° С и для экваториальной части Тихого океана — на 3—4° С. Что касается колебаний изотопного состава в ледниковый — межледниковый периоды, то, по данным Эпштейна и Дансгаарда [219], ледники Грен-

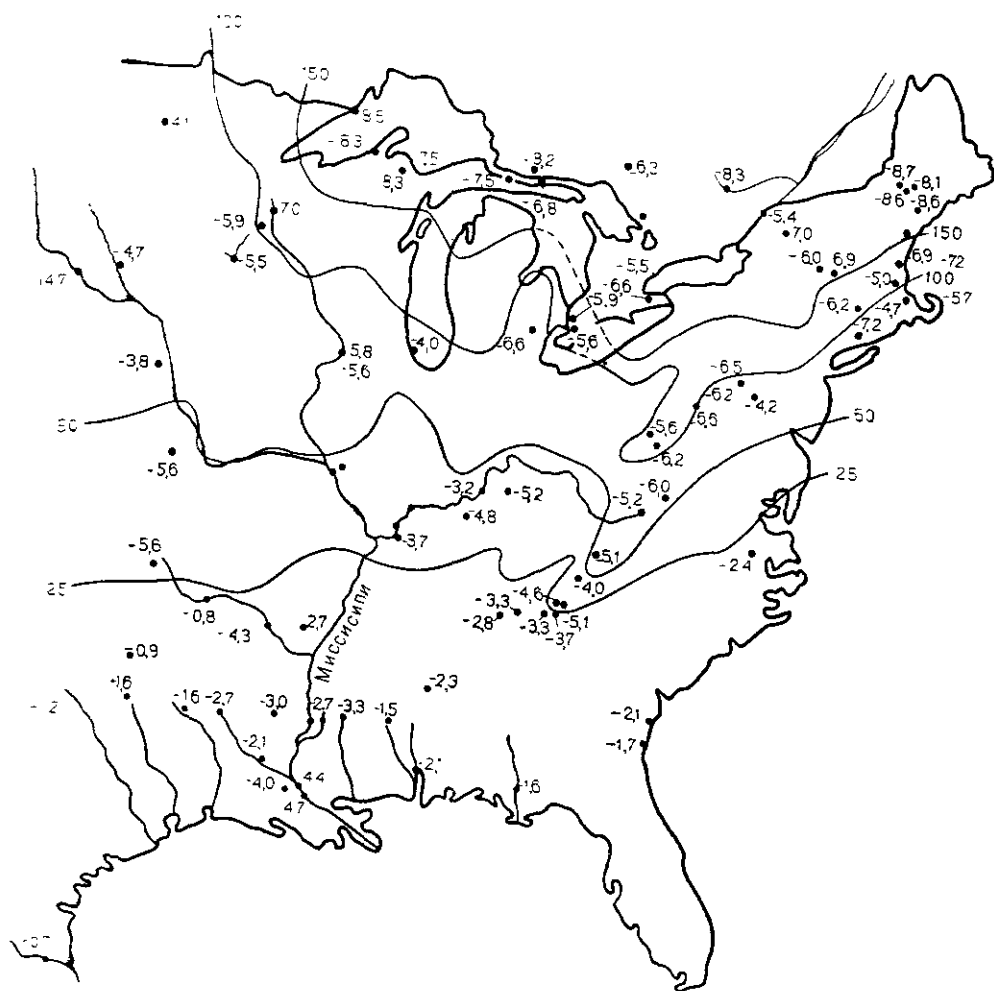


Рис. 22. Распределение относительных концентраций дейтерия (в ‰) для бассейнов р. Миссиссипи и Атлантического побережья восточной части США по данным 1956—1959 гг. Изолиниями показана мощность снегового покрова (в см) [349]

ландии и Антарктики в период оледенения содержали воду по кислороду на 10‰ легче, а океаническая вода была обогащена по кислороду в среднем на $0,5\text{‰}$.

Рассмотрим теперь некоторые особенности формирования изотопного состава поверхностных вод континентов. Наиболее полная региональная характеристика содержания дейтерия в поверхностных водах континентов дана Фридманом [349], а для территории Канады — Брауном [188]. Изотопный состав воды рек, озер и других континентальных водоемов находится в прямой зависимости от изотопного состава атмосферных осадков, которыми они питаются. Поверхностные континентальные воды меньше подвержены изотопным изменениям во времени по сравнению с атмосферными осадками, а постоянные родники и непересыхающие колодцы являются наиболее надежными источниками воды для определения изотопных отношений, характерных для данного региона.

На рис. 22 приведена региональная характеристика содержания дейтерия в водах бассейнов р. Миссисипи и Атлантического побережья США [349]. Бассейн р. Миссисипи охватывает значительную площадь восточной территории США с относительно низкими отметками над уровнем моря и с широким диапазоном колебания температур, которые определяют исходный изотопный состав атмосферных осадков. На рис. 22 нанесены также изолинии годичных слоев снегового покрова, с которым хорошо коррелируется относительное содержание дейтерия в поверхностных водах. Еще более близкая корреляция, как и следует ожидать, наблюдается между относительным содержанием дейтерия и отношением количества осадков, выпадающих в виде дождя и снега. В этом случае увеличение доли снеговых осадков ведет к уменьшению концентрации дейтерия в поверхностных водах и, наоборот, возрастание доли дождевых осадков сопровождается повышением содержания тяжелых изотопов.

Важным фактором в формировании изотопного состава поверхностных вод является испарение как из водоемов, так и с поверхности всего водосборного бассейна. В результате этого процесса вода в поверхностных водоемах обогащается тяжелыми изотопами по сравнению с местными осадками. В этом случае конечный эффект для водоемов в региональном аспекте зависит от соотношения величины осадков к испарению и условий их питания. В аридных зонах, где испарения превышают осадки, общий изотопный баланс будет с дефицитом легких изотопов. Для гумидных регионов, где осадки превышают испарение, должен обнаруживаться дефицит тяжелых изотопов. И, наконец, для районов, имеющих сбалансированный объем испарений и осадков, должен выдерживаться и изотопный баланс. На континентах балансирующую роль в отношении изотопного состава играют крупные реки, бассейны которых часто захватывают ряд климатических зон от гумидной до аридной.

Влияние испарения на изотопный состав водоемов можно весьма четко проследить на примере бессточных и особенно соленых озер (табл. 9, [349]).

По расчетным данным для этой группы озер фракционирование при равновесных условиях должно протекать при температуре 18° С. Однако, как

Таблица 9

ИЗОТОПНЫЕ ОТНОШЕНИЯ ДЛЯ ВОДЫ РЯДА СОЛЕННЫХ ОЗЕР США,
ОБЛАСТЕЙ ИХ ПИТАНИЯ И ВЕРОЯТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА

Озера	$\delta D, ‰$		Соотношения давления пара	Источник питания
	Вода озер	Вода обла- стей пита- ния		
Пирамид	-30	-87	0,942	Р. Тракки
Моно	-62	-130	0,927	Источник близ гребня Сьерра-Невады
Сода	-51	-130	0,918	—
Оуэнс	-97	-135	0,958	Акведук Лос Анжелес
Солтон-Си	-41	-136	0,901	Реки Колорадо и Адламо
Грейт Солт	-89	-150	0,934	Плато Йеллоустон
Харней	-40	-114	0,923	Р. Сильвнес
Среднее значение			0,929	

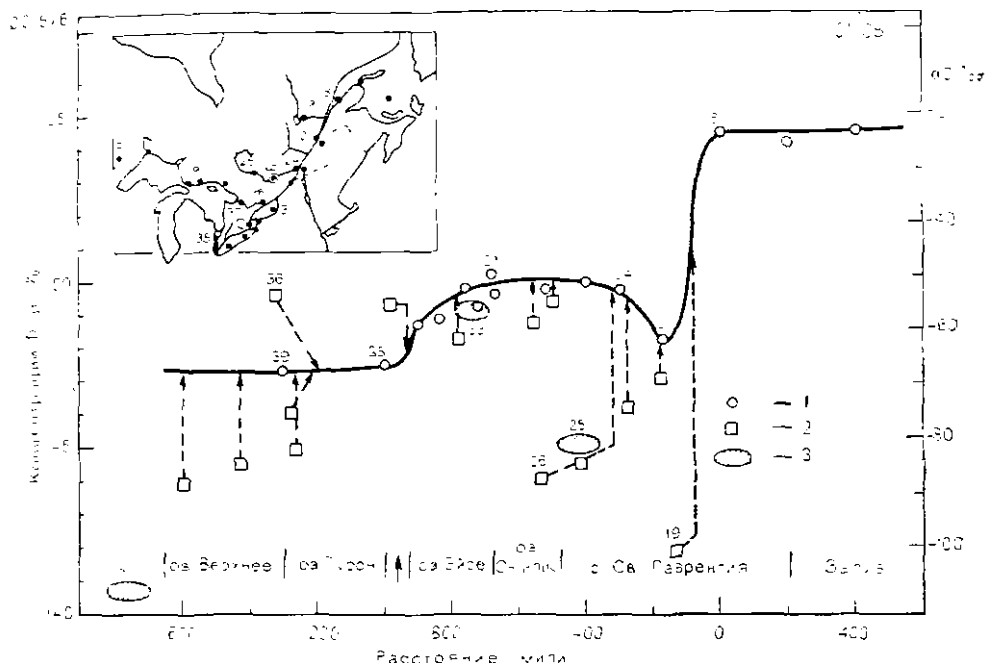


Рис. 23. Концентрации дейтерия в бассейне Великих Озер и р. Св. Лаврентия на октябрь 1967 г. Цифрами указаны номера пунктов исследования [188].
1 — направление основного потока; 2 — притоки; 3 — осадки

отмечает сам автор, эти сведения не совсем точны, так как исходные данные об изотопном составе воды у устья притоков не точны, не учитывались потери на подземный сток, а вода в озерах очевидно не достигает полного смешения.

Изменение изотопного состава речных вод за счет испарения можно наблюдать на примере р. Нил [349]. Относительное содержание дейтерия в период наводка в речной воде у Хартума — 23‰ , у Каира — 21‰ . В межливневый период эти величины соответственно равны $+1,5\text{‰}$ и $+1,6\text{‰}$. Отсюда следует, что на отрезке между Хартумом и Каиром (около 3000 км). Нил теряет около 3% своей воды на испарение.

Другим примером, иллюстрирующим формирование изотопного состава и влияние испарения в большой континентальной водной системе, является бассейн Великих Озер и р. Св. Лаврентия на Североамериканском континенте.

На рис. 23 приведены данные о содержании дейтерия в Великих Озерах, в р. Св. Лаврентия и в основных притоках системы, а также концентрации дейтерия в дождевых осадках, полученные Р. Брауном [188]. Как отмечает автор, концентрации дейтерия в этой водной системе наиболее высокие из всех водных резервуаров Канады из-за интенсивного испарения воды и ее обогащения тяжелыми изотопами. В пределах озер наблюдается небольшое (до 10‰) обогащение дейтерием при переходе от одного озера к другому. Вниз по течению реки содержание дейтерия падает за счет разбавления ее вод более легкой водой из притоков, а также за счет разгрузки грунтовых вод долины. За Квебеком (после пункта 21, см. рис. 23) содержание дейтерия повышается в связи с поступлением сюда морской воды из залива и смешением ее с речной. Далее (после пункта 18) наблюдаются некоторые вариации изотопного состава

на уровне концентраций, несколько пониженных по сравнению с океанической водой.

Можно назвать следующие общие закономерности формирования изотопного состава континентальных поверхностных вод в региональном плане. Так как поверхностные воды континентов представляют собой совокупность отдельных региональных бассейнов, в пределах которых происходят аккумуляция, смешение и сток в океан атмосферных осадков, то изотопный состав поверхностных вод отражает некоторые средние региональные изотопные отношения осадков за определенный период времени. В зависимости от климатической зоны, размеров водоносного бассейна и условий его питания изотопный состав воды этого бассейна может отражать как среднегодовые изотопные отношения, так и их сезонные колебания в осадках. Весьма существенное значение в формировании изотопного состава имеют процесс испарения воды из самих водоемов и на всей территории водосборного бассейна. Особое значение этот процесс имеет для озерных условий, где концентрации тяжелых изотопов всегда выше, чем в источниках питания.

Широтные и высотные эффекты, характерные для изотопных вариаций осадков, полностью правомочны и для поверхностных вод. Высокоширотные реки и озера содержат более низкие концентрации тяжелых изотопов, низкоширотные — более высокие. Реки и озера аридной зоны, питающиеся за счет таяния высокогорных ледников и снега, отличаются пониженными значениями изотопных соотношений. Пересыхающие реки и озера аридной зоны, наоборот, отличаются повышенными концентрациями тяжелых изотопов.

Следует отметить, что при рассмотрении задачи о формировании изотопного состава поверхностных вод континентов, одним из главных вопросов является установление генетической связи изотопного состава поверхностных вод данного региона и выпадающих осадков. Эта задача, основанная на развитии региональных моделей влагооборота, ждет своего решения.

Формирование и генезис подземных вод

Из рассмотренных в предыдущей главе условий разделения изотопов водорода и кислорода в подземных водах следует, что содержание дейтерия в них практически не изменяется со временем и наследуется с момента их формирования. В связи с этим по данным о содержании дейтерия в подземных водах может решаться одна из наиболее важных задач гидрогеологии, связанная с дифференциацией соленых подземных вод морского генезиса и вод метеорного происхождения даже в случае аналогичности их солевого состава. Изменение содержания кислорода-18 в подземных водах зависит лишь от немногих факторов, влияние которых может быть учтено. Основными из них являются соотношение содержаний O^{18} в «первичной» подземной воде и в водовмещающих кислородосодержащих породах и степень изотопного равновесия между кислородом воды и породы, а также температура, соответствующая этому равновесию. Эти факторы, как указывалось ранее, ведут к кислородному изотопному сдвигу, т. е. к обогащению воды тяжелым кислородом за счет обмена с кислородом водовмещающих пород. В свою очередь кислородный сдвиг является надежным количественным индикатором процессов температурного взаимодействия воды и пород, и для геотермальных районов может быть основой для дифференциации термальных вод, прошедших стадию глубинной миграции, от «местных» грунтовых вод даже при равенстве их температур.

По степени участия подземных вод в гидрогеологическом цикле подземную гидросферу подразделяют на зоны активного и замедленного водообмена. Зона активного водообмена имеет хорошую гидравлическую связь с поверхностными водами и является обменным резервуаром, как правило, неглубоко залегающих подземных вод, который непрерывно пополняется за счет атмосферных осадков и разгружается в реки и озера. Подземные воды этой зоны активно участвуют в цикле водообмена испарение — осадки — сток в океан, однако время их обмена отстает на некоторую величину по сравнению с временем обмена поверхностных резервуаров. Зона замедленного водообмена представлена глубоко залегающими подземными водами, у которых затруднена гидравлическая связь с атмосферными осадками и поверхностными водами и их питание происходит за счет медленных процессов фильтрации вдоль по пластам или за счет перетекания через породы, разделяющие водоносные пласты. Процесс водообмена таких подземных вод протекает медленно, а для некоторых бассейнов полного цикла водообмена не произошло за всю историю их существования.

Изучение изотопных соотношений водорода и кислорода подземных вод как зоны активного, так и замедленного водообмена может быть надежной основой оценки условий их формирования, степени водообмена и генезиса.

Взаимосвязь поверхностных и неглубоко залегающих подземных вод зоны активного водообмена

На основе опытных данных отмечено, что изотопный состав неглубоко залегающих подземных вод, которые питаются за счет инфильтрации атмосферных осадков через зону аэрации, в целом характеризует среднее содержание тяжелых изотопов воды в атмосферных осадках данного региона. В определенных условиях наблюдается и некоторое различие в изотопных соотношениях названных двух типов вод. Это объясняется тем, что атмосферные осадки в весенне-летний период частично, а нередко и полностью повторно испаряются с поверхности земли и из зоны аэрации как непосредственно, так и за счет транспирации влаги растительностью.

Как показали исследования В. Циммермана и др. [373], вода с поверхности земли инфильтруется в зону аэрации, уже обогащенная тяжелыми изотопами по сравнению с атмосферными осадками за счет процессов испарения. При этом при одинаковых грунтовых условиях степень обогащения воды для участков, не покрытых растительностью, возрастает по сравнению с участками, имеющими растительный покров с $\delta D = +5$ до $\delta D = +10\text{‰}$ соответственно по относительному содержанию дейтерия. Указанные величины, как отмечают Циммерман и др. [373], характерны для Центральной Европы, где средние относительные концентрации дейтерия в осадках примерно -70‰ . Ими также показано, что в связи с наблюдаемыми отношениями между скоростью движения влаги в зоне аэрации, скоростью испарения воды с поверхности и процессами диффузии и обмена эффект транспирации влаги растительностью не оказывает влияния на изменение изотопного состава грунтовой влаги. В то же время, как было найдено Гонфантини и др. [251], процесс испарения влаги листьями растений ведет к ее изотопному разделению. Следует также иметь в виду, что весенне-летние атмосферные осадки, обогащенные тяжелыми изотопами по сравнению со среднегодовыми, практически полностью идут на испарение и транспирацию растительностью и не достигают уровня

грунтовых вод. Более бедные по концентрациям DO^{18} осенне-зимние осадки, являющиеся источником питания грунтовых вод, также подвергаются соответствующему обогащению при испарении с поверхности. На этой основе в конечном итоге происходит выравнивание изотопного баланса атмосферных осадков и неглубоко залегающих подземных вод.

Аналогичные исследования по изучению условий формирования изотопного состава неглубоких подземных вод засушливой зоны юго-восточного Средиземноморья проведены Д. Гатом и И. Цуром [242]. Имми найдено, что подземные воды, которые питаются за счет местных атмосферных осадков, обогащаются кислородом-18 на $1-3\text{‰}$ относительно СМОВ. Исследования, проведенные в лизиметре, показали, что в условиях эксперимента также наблюдается обогащение инфильтрующейся влаги кислородом-18 до 2‰ за счет испарения с поверхности.

Условия формирования изотопного состава подземных вод зоны активного водообмена создают основу для решения целого ряда практических задач, связанных с оценкой источников питания подземных вод и установления взаимосвязи поверхностных водоемов и водоносных горизонтов, а также ключей в горных районах. Хорошей иллюстрацией решения такого рода задач могут служить исследования группы авторов, проводившиеся на Анатолийском полуострове в районе засушливой межгорной Конийской равнины и в юго-западной части Средиземноморского побережья Турции [212, 264].

Межгорная Конийская равнина расположена в полупустынной зоне центральной части Анатолийского полуострова. С целью расширения использования подземных вод для орошения полей были проведены исследования по изучению их ресурсов. Содержания стабильных изотопов в подземных водах и в местных осадках [264] изучали с целью выявления источников и условий питания двух наиболее перспективных для использования водоносных горизонтов. Оказалось, что в верхнем, неглубоко залегающем водоносном горизонте изотопные соотношения воды ложатся на линию, которая удовлетворяет уравнению $\delta D = 8\delta O^{18} - 22$. Это уравнение, связывающее относительные содержания дейтерия и кислорода-18, характерно для атмосферных осадков восточной части Средиземноморского бассейна. На этом основании был сделан вывод о том, что неглубоко залегающий водоносный горизонт питается за счет атмосферных осадков средиземноморского происхождения. Изотопные отношения воды глубокого водоносного горизонта легли на другую прямую, удовлетворяющую уравнению $\delta D = 8\delta O^{18} + 10$. Последнее характерно для атмосферных осадков, поступающих на Анатолийский полуостров с континентального севера, в связи с чем был сделан вывод о питании глубокого водоносного горизонта за счет этих осадков. Изотопным анализом были также подтверждены выводы, сделанные ранее на основе общегеологических и гидрогеологических данных, о принципиальных направлениях движения подземных вод в районе исследований.

В других исследованиях [212] изучалась гидравлическая связь группы крупных карстовых озер, расположенных на северном склоне Таурусских гор на расстоянии 100—150 км от побережья Средиземного моря, с несколькими реками и источниками, берущими начало в том же районе. Район исследования представлял собой типичный карстовый регион, сложенный мезозойскими и эоценовыми известняками. Основываясь на результатах измерения изотопных отношений для воды атмосферных осадков в различных пунктах региона и для озерной воды были выявлены условия питания рек и источников в различные сезоны года за счет поверхностного стока и за счет утечки

из озер через карстовые полости и пустоты. В этих исследованиях были использованы также данные о содержании трития в атмосферных осадках и в исследуемых поверхностных резервуарах, которые позволили оценить время водообмена в последних.

Интересные вопросы, связанные с использованием стабильных изотопов для изучения условий формирования подземных вод за счет атмосферных осадков, рассмотрены в работе Гата [241].

Установление связи поверхностных водоемов с водоносными горизонтами и источниками. Эта задача решается на основе наличия более высоких концентраций D и O^{18} в водоемах (ввиду фракционирования в результате испарения со свободной поверхности), чем в атмосферных осадках, водах поверхностного стока и подземных водах данного района.

Хотя в принципе для решения данной задачи возможно использование одного из изотопов, все же большая информация может быть получена при определении совместно D и O^{18} , поскольку имеется дополнительная возможность сравнить наклон прямых, характеризующих соотношение D и O^{18} для вод различных объектов. Условием для исследований является необходимость получения данных об изотопном составе атмосферных осадков и необходимость предварительного выявления однородности изотопного состава вод поверхностного водоема; при выявлении неоднородности требуется изучение изотопных отношений в местах утечки воды.

Установление сезона поступления атмосферных осадков в подземные воды. Фиксирование сезона производится на основании разницы в концентрациях D и O^{18} в зависимости от температуры, при которой происходит конденсация атмосферной влаги. Изменения в температуре конденсации на $1^\circ C$ соответствуют изменению концентрации D на $0,30\text{‰}$ и O^{18} на $0,030\text{‰}$. Однако такие вариации имеют значительную тенденцию к уменьшению при транзите влаги через зону аэрации, а также при смешивании вод разновременных осадков уже в верхних частях водоносного горизонта. Обычно содержание D и O^{18} в неглубоких подземных водах соответствует средневзвешенному содержанию изотопов для водопритока за большой период. Поэтому кратковременные вариации в содержании D и O^{18} могут сохраняться в основном более или менее длительное время для вод высокодинамичных водоносных горизонтов (например, для условий карстового района). Кроме того, в районах, где питание подземных вод происходит строго по сезонам из-за неравномерного во времени распределения осадков или эффекта эвапотранспирации, содержание стабильных изотопов может указывать на сезон питания подземных вод или даже фиксировать отдельный ливень.

Установление питания подземных вод в эпоху оледенения. В период оледенения содержание D и O^{18} в водах, поступавших в области питания в исследуемый водоносный горизонт, было значительно ниже, чем в настоящее время. Такой факт отмечается в аридных областях.

Установление роли озерных вод в питании исследуемых подземных. Эта роль может быть установлена в результате изменения угла наклона прямой $\delta D = 8\delta O^{18} \pm 10$, характерной для атмосферных вод, не подвергшихся испарению. Для озерных вод, подверженных испарению, тангенс угла наклона такой прямой уменьшается с 8 до 4—6. Этот факт и служит критерием для оценки питания подземных вод из озера или другого замкнутого водоема со значительной поверхностью.

Установление широтной приуроченности области питания подземных вод. Как уже указывалось, в водах поверхностного гидрологического цикла содержания D и O^{18} зависят от широты местности. Поэтому подземные воды, питающиеся водами рек из других широт, будут отличаться по содержанию D и O^{18} от вод, питающихся местными атмосферными осадками.

Установление высотной приуроченности области питания подземных вод. Подземные воды, области питания которых расположены на высоких отметках, или дренирующие воды рек, берущих начало на высоких отметках, могут быть дифференцированы от вод, питающихся осадками, выпавшими на низких отметках. Ранее указывалось, что по вариациям содержания D и O^{18} можно судить о высоте, на которой происходит конденсация влаги, с точностью до 200 м. Для горных районов Европы, как показал опыт, изменения концентраций O^{18} на $0,3\text{‰}$ соответствуют изменению высоты на 100 м.

Установление источника атмосферной влаги, питающей исследуемые подземные воды. Данная задача, хотя непосредственно не связана с изучением подземных вод, может решаться, если есть необходимость дифференцирования близко расположенных областей питания, резко отличающихся по условиям протекания процессов испарения. Решение задачи основано на нарушении обычного соотношения D и O^{18} в атмосферных осадках, выражающегося уравнением $\delta D = 8\delta O^{18} + 10$. Для условий Средиземноморского бассейна уравнение изменяется на $\delta D = 8\delta O^{18} + 22$.

Использование изотопных исследований при изучении водного баланса. При решении проблемы водного баланса речных бассейнов для определения запасов подземных вод, их кругооборота и скорости восполнения могут быть использованы сведения по изотопному балансу. В результате решения такой задачи будут получены полные запасы подземных вод. Эти запасы будут превышать запасы, найденные с помощью классического метода — по кривым спада. Если число неизвестных членов в уравнении водного баланса больше одного, то для их определения необходимы дополнительные уравнения. В этом случае можно записать уравнения изотопного баланса (69) для различных изотопных составляющих воды (H_2O , HDO , H_2O), обладающих уже отмечавшимися преимуществами по сравнению с другими индикаторами.

Генезис глубоких подземных вод седиментационных бассейнов

Формирование глубоких подземных вод осадочной оболочки Земли имеет длительную и сложную историю. Глубокие воды седиментационных бассейнов формировались на месте древних морей и лагун, которые в прошлом покрывали значительные территории современных континентов. В дальнейшем, после регрессии морей и исчезновения внутриконтинентальных и краевых водных бассейнов, океанические иловые и поровые воды вместе с осадочными породами оставались на территории материков. На протяжении долгого геологического времени они подвергались изменениям как в результате взаимодействия с водовмещающими породами, так и (во многих случаях) вследствие последующей взаимосвязи с инфильтрационными водами метеорного происхождения.

При изучении процессов формирования подземных вод седиментационных бассейнов общепринятыми гидрогеологическими методами исследователи, как правило, наталкиваются на значительные трудности, которые связаны с отсутствием полных данных о составе древней морской воды. Преодолеть указанные трудности в значительной мере поможет изучение изотопного состава глубоких вод седиментационных бассейнов. Как отмечалось ранее, в связи с отсутствием природных процессов, ведущих к заметному разделению стабильных изотопов водородо-растворителя после ее попадания под водоупор, концентрации дейтерия должны отражать тот изотопный состав, который соответствовал воде в последний момент ее пребывания на поверхности земли.

Концентрации O^{18} в подземных водах менее «консервативны», их высокие величины объясняются не только «океанической» природой, но и изотопным кислородным сдвигом. Поэтому высокие концентрации O^{18} не могут считаться показателем морского происхождения исследуемых вод. Однако соотношения концентраций D и O^{18} являются показателем «глубинности» вод седиментационных бассейнов.

Изучению закономерностей распределения стабильных изотопов глубоких вод седиментационных бассейнов и оценке их генетической значимости посвящено значительное количество работ советских и зарубежных авторов. Ранние из этих работ основывались на определении изотопного состава воды по ее физическим свойствам (плотностные и другие методы). Позднее эти методы в силу их низкой точности и ограниченности областей применения уступили фотонейтронному и наиболее совершенному масс-спектрометрическому методу, который и используется в настоящее время.

Изучению закономерностей распределения дейтерия фотонейтронным методом в глубоких водах Ташкентского артезианского бассейна было посвящено ряд работ ВНИИЯГГ [97, 138]. В работе [97] указывалось, что «...как правило, молодая инфильтрационная вода обеднена тяжелыми изотопами, древние воды, наоборот, обогащены ими». К этому положению, которое лежит в основе и других работ, нужно сделать следующее замечание. Молодая инфильтрационная вода действительно обеднена дейтерием в том случае, если она метеорного происхождения. Если же это современная морская вода, внедряющаяся в прибрежные подземные водоносные горизонты, то содержание дейтерия здесь будет высоким, несмотря на ее современное инфильтрационное происхождение. Другими словами, необходимо всегда четко представлять, что содержание дейтерия дает информацию о генезисе, а не о возрасте подземных вод.

При изучении абсолютного возраста подземных вод мелового водоносного комплекса Ташкентского артезианского бассейна гелий-аргоновым методом, проведенного по предложению А. М. Овчинникова, было выяснено, что в погруженных частях Ташкентской впадины распространены наиболее древние воды (до 5 млн. лет), а краевые части бассейна и северное крыло Приташкентской впадины, где породы мелового возраста выходят на поверхность, включают воды более молодого возраста (десяtkи—сотни тысяч лет). При этом выявлено, что содержание дейтерия в водах в общем увеличивается с увеличением возраста подземных вод. Из рис. 24 видно, что в северной и северо-восточной частях бассейна развиты относительно молодые воды (от 60 тыс. лет) с пониженной концентрацией дейтерия (0,90—0,95 от Московского стандарта или 0,0132—0,0140 ат.‰). Максимальная же концентрация дейтерия (1,05—1,07 от стандарта или ~0,0154÷0,0157 ат.‰) наблюдается в водах на глубинах около 2000 м, возраст которых достигает 4—5 млн. лет.

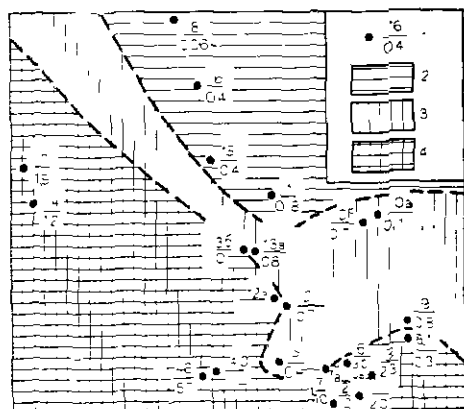
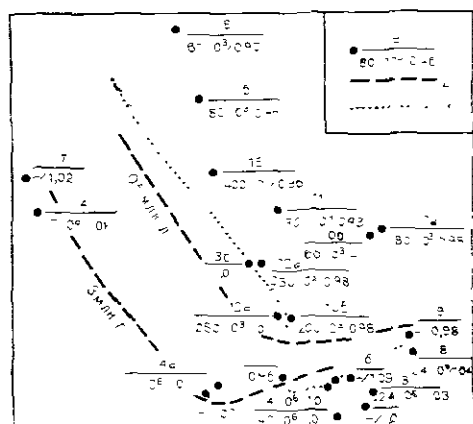


Рис. 24. Распределение дейтерия в водах Ташкентского артезианского бассейна [97].

1 — в числителе — номер скважины, в знаменателе — отношение возраста (лет) к концентрации дейтерия; 2 — изолинии возраста; 3 — изолинии относительного содержания дейтерия

Рис. 25. Схематическая карта пропорций смешения инфильтрационных и седиментационных вод в Ташкентском артезианском бассейне [97].

1 — в числителе — номер скважины, в знаменателе — доля седиментационной воды на единицу инфильтрационной; 2 — менее 0,5; 3 — от 0,5 до 1,0; 4 — более 1,0

Для решения палеогидрогеологических вопросов была составлена схематическая карта пропорций смешения инфильтрационных и седиментационных вод в водах меловых отложений бассейна. Пропорция смеси определялась по обычной формуле смешения. Результаты расчета были нанесены на соответствующую карту (рис. 25). За концентрацию дейтерия в первичных инфильтрационных водах принималось значение, равное 0,9 от стандарта ($\sim 0,0132$ ат. %), а для случая седиментационных вод эта величина предполагалась равной 1,1 (0,0162 ат. %), являющейся, по нашему мнению, безусловно завышенной. На указанной карте удалось провести две изолинии степени смешения вод, которые позволили выделить зоны распространения вод с долей седиментационных в смеси до 0,5, от 0,5 до 1,0 и более 1,0. При сравнении обеих карт авторы обращают внимание на закономерность, проявляющуюся в аналогичных направлениях и конфигурациях изолиний.

На примере этих работ, а также исследований по изучению распределения дейтерия в водах ряда нефтегазоносных провинций [16] была показана возможность применения фотонейтронного метода определения дейтерия для дифференциации седиментационных и инфильтрационных вод в артезианских бассейнах.

Авторами во ВСЕГИНГЕО и другими исследователями проведены значительные работы по изучению распределения дейтерия и кислорода-18 в глубоких подземных водах территории СССР на основе масс-спектрометрических измерений. Результаты этих исследований в обобщенном виде представлены в табл. 10.

Нами было отобрано и проанализировано более 300 проб на содержание дейтерия и более 200 проб на содержание кислорода-18. Пробы представляли различные генетические типы воды разных географических регионов.

Исследования, проведенные в пределах Азово-Кубанского артезианского бассейна, показали, что содержание дейтерия в водах нефтяных и газовых месторождений колеблется от $-6,76$ до $-5,75\%$. Эти значения соответствуют

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ И КИСЛОРОДА-18 В ГЛУБОКИХ ВОДАХ ТЕРРИТОРИИ СССР

Артезианский бассейн или район исследований	Амплитуда колебаний		Источник
	$\delta D, \%$	$\delta O^{18}, \%$	
Ферганский	$-10,57 \div -7,79$	$-10,9 \div -1,7$	[51]
Западно-Туркменский	$-7,66 \div -3,73$	$-7,57 \div -3,36$	[51]
Средне-Каспийский (Южный Мангышлак)	$-8,23 \div -1,65$	$-9,78 \div -2,16$	[51]
Ангара-Ленский	$-16,77 \div -2,34$	$-17,0 \div +0,6$	[51]
Азово-Кубанский	$-6,76 \div -5,76$	—	[51]
Сочи-Адлерский	$-9,7 \div -3,5$	$-9,8 \div -0,5$	[25, 59]
Днепровско-Донецкий	$-5,5 \div -1,1$	$-7,2 \div -0,3$	[26, 61]
Украинские Карпаты	$-1,31 \div -0,94$	$-10,8 \div -6,7$	[27]
Припятский прогиб	$-9,5 \div -0,8$	$-12,7 \div -4,0$	[33]
Сибирская платформа	—	$-20,1 \div -1,3$	[120]
Грязевые вулканы Западной Туркмении и Северного Кавказа	$-11,58 \div -2,80$	$+3,66 \div -5,02$	[51]

промежуточному содержанию дейтерия в метеорной ($-10,75\%$) и в океанической воде, что свидетельствует о наличии в исследованных водах древних морских седиментационных вод в объеме около 50%. Эссентукские солянощелочные воды в своем составе имеют также около 50% воды морского генезиса, что опровергает существующее мнение о происхождении этого типа вод из метеорных вод местных областей питания.

Несколько большее количество древних морских вод содержится в водах грязевых вулканов этого района, где δD изменяется от $-5,69$ до $-5,49\%$. В то же время в иодных водах Славянско-Троицкого месторождения содержание дейтерия оказалось значительно ниже (от $-8,08$ до $-8,09\%$). Эти данные указывают на большую долю в их составе метеорных вод и противоречат существующему мнению о генетическом родстве данных вод с водами нефтяных и газовых месторождений.

Относительные концентрации дейтерия в водах нефтегазоносных структур Южного Мангышлака изменяются от $-8,23$ до $-1,65\%$. При этом воды, наиболее обедненные дейтерием, «загрязнены» при искусственном обводнении пластов. В водах аналогичного типа Западно-Туркменского артезианского бассейна δD изменяется от $-7,66$ до $-3,73\%$. Наличие повышенных концентраций дейтерия в водах юрского комплекса Мангышлака свидетельствует о большей степени участия в их формировании вод морского генезиса по сравнению с водами третичных отложений Западной Туркмении.

На фоне отмеченных данных для Западно-Туркменского бассейна и Южного Мангышлака содержания дейтерия в водах Ферганского артезианского бассейна (он является межгорным), для которого δD колеблется от $-10,57$ до $-7,79\%$, резко отличаются, и воды бассейна могут четко выделяться.

Относительные содержания дейтерия в сверхкрепких хлоридных кальциевых рессолах Ангара-Ленского артезианского бассейна изменяются от $-7,02$ до $-2,34\%$ и в этом отношении проявляют сходство с водами нефтегазоносных провинций Южного Мангышлака и Западной Туркмении. Концентрации же дейтерия в водах хлоридных натриевых рассолов этого бассейна значительно ниже. Они изменяются от $-16,77$ до $-7,53\%$ и практически не отличаются от местных метеорных вод. При этом концентрации дейтерия здесь даже ниже, чем в водах межгорного артезианского бассейна.

Концентрации кислорода-18 в рассмотренных бассейнах характеризуются следующими пределами изменения. Для Ферганского артезианского бассейна от $-10,9$ до $+1,7^0_{\text{‰}}$; для Западно-Туркменского бассейна от $-7,57$ до $-3,36^0_{\text{‰}}$. Для этих двух бассейнов указанные данные находятся в соответствии с идеей о большом участии инфильтрационных вод в составе вод Ферганского бассейна и имевшим место процессом изотопного кислородного обмена с водовмещающими породами для обоих бассейнов. Здесь не наблюдается резких различий в пределах изменения O^{18} по сравнению с общей амплитудой содержания дейтерия. Из сравнения данных по обоим изотопам для Западно-Туркменского артезианского бассейна содержание относительно высоких концентраций O^{18} можно объяснить как следствием унаследованных морских концентраций, так и результатом изотопного обмена с породами, а для Ферганского — следствием лишь изотопного кислородного обмена.

Для Ангара-Ленского артезианского бассейна относительные изменения содержания O^{18} отмечаются от $-17,0$ до $-0,6^0_{\text{‰}}$ и соответствуют колебаниям концентраций дейтерия в этом бассейне.

На основании изложенного по изучавшимся бассейнам сделаны выводы о том, что хлоридные кальциевые рассолы Ангара-Ленского артезианского бассейна по изотопному составу имеют явные отличительные особенности на фоне других вод этого региона по содержанию значительной доли вод морского генезиса. Рассолы же хлоридного натриевого состава не отличаются от вод, имеющих заведомо метеорное происхождение.

Фактические данные по изотопному составу не подтверждают имеющееся мнение о том, что ресурсы первичных седиментационных вод этого бассейна полностью обновляются.

Изотопные исследования в пределах Западно-Туркменского артезианского бассейна не подтверждают идеи о полностью седиментационном происхождении вод красноцветной толщи плиоцена и противоречат предположению о наличии механизма дегазации недр.

Изотопные данные для вод альб-сеноманского и юрского комплексов Южного Мангышлака подтверждают гипотезу седиментационного происхождения последних и находятся в явном противоречии с гипотезой однозначных гидродинамических схем комплексов.

Низкие содержания дейтерия в водах Ферганского артезианского бассейна отражают существенную роль горного обрамления котловины в питании всех без исключения комплексов бассейна инфильтрационными водами.

Среди глубоких вод осадочной оболочки Земли несколько особняком стоят воды грязевых вулканов. Содержание дейтерия в них по данным изучения грязевых вулканов Западной Туркмении и Северного Предкавказья соответствует, как правило, его содержанию в водах нефтяных и газовых месторождениях артезианских бассейнов. Что касается концентраций кислорода-18, то они достигают значений, максимальных для всех изученных подземных вод не только на территории СССР, но и на всей планете в целом. Величины δO^{18} в них зафиксированы от $+3,66$ до $+5,02^0_{\text{‰}}$. Подробное рассмотрение вышеприведенных результатов исследований авторов можно найти в работе [51].

При изучении условий формирования мацестинских минеральных источников Сочи-Адлерского артезианского бассейна [25] было установлено, что величина δO^{18} в этих водах изменяется от $-9,8$ до $-2,0^0_{\text{‰}}$, в водах Черного моря — от $-4,0$ до $-2,3^0_{\text{‰}}$, а в местных реках и озерах — от $-14,5$ до $-10,9^0_{\text{‰}}$. На основании этих данных был сделан вывод о том, что до глубины 500 м питание минеральных источников осуществляется за счет атмосферных осад-

ков и талых вод снежников, а более глубокие (1200—2000 м) минеральные воды формируются за счет разбавления морских вод поверхностными.

В сульфидных водах юрских отложений в том же регионе [59] установлено, что δD изменяется от $-5,1$ до $-3,5\%$, а δO^{18} — от $-5,8$ до $-0,5\%$. В сульфидных водах меловых отложений эти величины для дейтерия и кислорода изменяются соответственно от $-7,3\%$ до $-5,2\%$ и от $-9,7$ до $-5,0\%$. При сравнении этих данных с соответствующими данными поверхностных вод региона авторы пришли к выводу о том, что сульфидные воды юрских отложений являются погребенными морскими водами, а воды меловых отложений представляют собой смесь в определенных пропорциях морских и метеорных вод.

Для вод нефтегазоносных районов Днепровско-Донецкой впадины [26, 61] установлено, что в глубоких (1900—4000 м) рассолах девона, карбона и нижней перми (150—300 г/л) δO^{18} изменяется от $-7,2$ до $-0,3\%$, в то время как в поверхностных водах этого района δO^{18} изменяется от $-11,1$ до $-8,6\%$. Относительное содержание дейтерия колеблется от $-5,5$ до $-1,1\%$. Это позволило отнести их к «ископаемым» водам бассейнов седиментации (метаморфизованным по солевому составу).

При рассмотрении генезиса подземных вод Днепровско-Донецкой впадины по изотопным данным авторы находят, что гипотезы ювенильного или пифильтрационного происхождения вод палеозоя не подтверждаются, так как содержание стабильных изотопов воды — растворителя близки к таковым в современных океанических водах.

Углекислые соленые подземные воды Украинских Карпат [6] с минерализацией 4—13 г/л, отобранные во внутренней флишевой зоне, в трех случаях из четырех имели высокое содержание кислорода (от $-3,0$ до $+0,6\%$), а в одном — эта величина составляла $-8,6\%$. В трех случаях воды авторы относят в значительной мере к реликтам древних морей, в последнем — к водам метеорного происхождения. Для месторождений вод бальнеологического назначения того же региона [27] δD изменяется от $-10,8$ до $-6,7\%$ а δO^{18} — от $-1,31$ до $-0,94\%$. Следовательно, питание этих вод происходит за счет поверхностных вод, несмотря на значительное различие в их солевом и газовом составе.

Были проведены исследования содержания дейтерия и кислорода-18 в подземных водах нефтяных месторождений Припятского прогиба [33]. Выяснено, что воды надсолевых отложений, имеющие δD от $-9,5$ до $-7,5\%$ и δO^{18} — от $-12,7$ до $-10,5\%$, имеют метеорное происхождение. Рассолы же межсолевых отложений с δD от $-6,5$ до $-1,0\%$ и δO^{18} — от $-9,7$ до $+4,0\%$ и подсолевые воды с δD от $-4,9$ до $-0,8\%$ и δO^{18} — от $-6,4$ до $+2,0\%$ рассматриваются авторами как древние морские воды.

При изучении содержания кислорода-18 в соленых водах и рассолах Сибирской платформы было найдено [120], что δO^{18} для сульфатных гидрокарбонатных пресных и соленых вод изменяется от $-20,3$ до $-17,8\%$, для хлоридных натриевых и кальциевых соленых вод и рассолов надсоленосных и соленосных отложений — от $-20,1$ до $-15,5\%$, для хлоридных кальциевых рассолов соленосных отложений от $-7,0$ до $-1,3\%$ и для хлоридных кальциевых рассолов подсоленосных отложений — от $-8,7$ до $-7,3\%$. Относительные концентрации O^{18} в поверхностных водах этого региона колеблются от $-19,9$ до -15% (для оз. Байкал $\delta O^{18} = -16,5\%$ характерно для метеорных вод юга Восточной Сибири). На основе полученных изотопных данных авторы делают вывод о том, что сульфатные и гидрокарбонатные кальциево-натриевые воды имеют полностью метеорное происхождение, а глубокие рассолы в основе своей имеют воду морского генезиса, значительно разбавленную метеорными водами. В связи

Таблица 11

КОНЦЕНТРАЦИЯ ДЕЙТЕРИЯ
В СОПУТСТВУЮЩИХ ВОДАХ ГАЗОВЫХ
ПРОМЫСЛОВ ЯПОНИИ

Место отбора образцов	Глубина отбора образцов, м	δ ДСМОВ, ‰	Абсолютные концентрации дейтерия, ат. ‰
Скважины «Тэйкоку сэкию», Нингата	180	-4,8	0,0149 ₀
	460	-7,7	0,0144 ₃
	800	-4,2	0,0150 ₀
	1500	-4,7	0,0149 ₁
Скважина «Ходогая», Синагава	1100	-0,9	0,0155 ₀
Скважины «Аиои когё», Тиба	1300	-0,7	0,0155 ₃
	136	+1,5	0,0159 ₀
	505	-0,5	0,0155 ₇
	507	-0,8	0,0155 ₂
Шахта «Кандзима танко», Миядзак	508	-0,9	0,0155 ₀
	—	-0,2	0,0157 ₀

* Кобаякава указывает, что по отношению к эталону I Национального бюро стандартов США (0,0149₀ = 0,0001 ат. ‰) СМОВ составляет -5,09 ‰, откуда абсолютное значение D/H = 0,0156₄ ат. ‰. Напомним, что значение СМОВ, равное 0,0158 ат. ‰, было предложено Крейгом только в 1961 г.

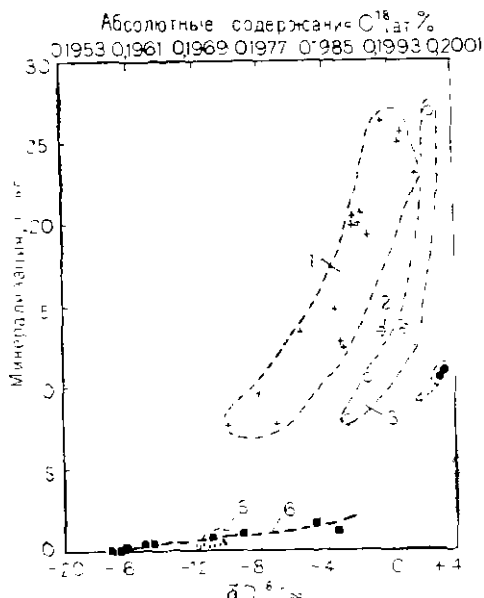


Рис. 26. Зависимости концентрации кислорода-18 от минерализации в подземных водах нефтяных месторождений, приуроченных к морским и пресноводным осадкам [209].

1 — кембрийско-ордовикские отложения, Оклахома; 2 — девонские отложения, Оклахома; 3 — пенсильванские отложения, Оклахома; 4 — третичные отложения, Техас; 5 — меловые отложения, Колорадо; 6 — третичные отложения, Юта

с относительно низкими температурами (менее 44° С) и почти полным отсутствием углекислоты в рассолах изотопный кислородный обмен с породами, очевидно, не имел существенного влияния на формирование их изотопного состава.

Изучению дейтерия в сопутствующих водах газовых промыслов Японии посвящена работа Х. Кобаякавы [270] (табл. 11).

Концентрации дейтерия (см. табл. 11) в сопутствующих водах газовых промыслов префектур Синагава, Тиба и Миядзакки приблизительно соответствуют их содержанию в морских водах. По мнению автора, это свидетельствует о проникновении морской воды к газовым месторождениям. К сожалению, Кобаякава не приводит геолого-структурных особенностей месторождений. Не опровергая его, видимо, справедливого вывода, отметим, что только по содержанию дейтерия такой вывод делать нельзя, так как аналогичными концентрациями дейтерия могут обладать и древние седиментационные воды.

В сопутствующих водах месторождения Нппгата концентрации дейтерия оказались близкими к токийскому стандарту (0,0148₀ ± 0,00005 ат. ‰), которым являлась водопроводная вода Токийского университета. Близость изотопных отношений этих двух вод можно объяснить проникновением или закачкой местных поверхностных вод в эксплуатируемые пласты газа. Особенно низким оказалось содержание дейтерия в водах на глубинах около 400 м. Разный химический состав этих вод и вод, залегающих выше и ниже указанной отметки, указывает на различия в их происхождении.

Е. Дегенсом и др. [209] был изучен изотопный состав кислорода пластовых вод нефтегазоносных провинций штатов Оклахома, Техас, Колорадо, Юта

Таблица 12

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА КИСЛОРОДА В ГЛУБОКИХ ВОДАХ НЕКОТОРЫХ НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ ПРОВИНЦИЙ США [209]

Возраст водонасыщающих пород	Количество образцов	Минерализация вод, г/кг		δO^{18} СМОВ, ‰		Абсолютные концентра- ции O^{18} , ат. ‰	
		Пределы	Сред- нее	Пределы	Среднее	Пределы	Среднее
Морские отложения							
Кембрий	12	77—206	146	$-9,98 \div -1,39$	-4,1	0,1973—0,1990	0,1935
Ордовик	4	231—262	256	$-0,06 \div -1,77$	+0,4	0,1993—0,1997	0,1994
Девон	1	132	132	-0,46	-0,5	0,1992	0,1992
Карбон	6	79—269	153	$-2,63 \div +2,05$	+0,7	0,1988—0,1997	0,1995
Мел	9	2,9—5,4	4,0	$-11,67 \div -10,29$	-11,08	0,1970—0,1973	0,1971
Третичный	2	103—104	104	$+3,04 \div -3,34$	+3,2	0,1999—0,2000	0,1999
Пресноводные отложения							
Третичный	10	0,2—15,8	5,6	$-16,86 \div -3,03$	-12,7	0,1959—0,1985	0,1967
Океан	—	—	3,5	—	0,0	—	0,1993
Поверхност- ные воды (Юта)	—	—	0,5	—	-16,8	—	0,1959
Большие Со- леные Озе- ра	—	—	220	—	-7,4	—	0,1978

по 44 разновозрастным образцам, данные по которым (и для сравнения по поверхностным водам) сведены в табл. 12 и пересчитаны в абсолютные концентрации.

Как для высокоминерализованных, так и для маломинерализованных вод в общем отмечается тенденция к увеличению содержания O^{18} с ростом минерализации (рис. 26). Относительные содержания тяжелого кислорода в группе высокоминерализованных вод в общем колеблются около нуля; в этом отношении они сходны с современными океаническими водами. Отклонения от средней величины содержания O^{18} в океане в сторону отрицательных значений хорошо согласуются с уменьшением минерализации, вызванным внедрением современных метеорных вод или смешиванием в течение геологической истории при положительных тектонических подвижках с древними инфильтрационными водами. Положительные отклонения содержания O^{18} в некоторых пробах объясняются авторами воздействием длительного испарения перед тем, как воды были погребены, например, при изоляции небольших участков океана от всего бассейна, т. е. при образовании лагуны.

Из приведенных сведений авторы заключают, что исследуемые рассолы являются древними морскими водами, если отношение O^{18}/O^{16} в океанических водах оставалось более или менее неизменным с кембрийского времени. Такое предположение подтверждается тем, что захороненные известковистые ископаемые палеозоя, по данным Комптона, имеют содержание O^{18} такое же, как и аналогичные современные ископаемые. Далее Дегевс указывает, что сходство изотопных характеристик подземных рассолов и гораздо менее минерализованных современных океанических вод приводит к тому, что концентрирование неорганических солей не завершается испарением. Завершение такого процесса по предположению автора, возможно, происходит при уплотнении

СОДЕРЖАНИЯ D И O¹⁸ В НЕКОТОРЫХ СОЛЕНЫХ ВОДАХ США [370]

Место отбора образцов солевой воды или рассола	Химический состав	Относительное содержание, ‰		Абсолютное содержание, ат. ‰	
		D	O ¹⁸	D	O ¹⁸
Месторождение Симприк, Калифорния, «нефтяные» воды с глубины ~900 м из песчаников миоцена	M _{17.7} $\frac{Cl}{Na}$	-17,1	+2,93	0,0155 ₃	0,1999
Там же, с глубины ~1400 м	M _{17.1} $\frac{Cl}{Na}$	-16,1	+3,14	0,0155 ₂	0,1999
Там же, с глубины ~1600 м из песчаников эоцена	M _{25.9} $\frac{Cl}{NaCa}$	-11,4	+5,93	0,0156 ₂	0,2005
Месторождение Эльдorado, «нефтяные» воды с глубины ~870 м из известняков миссисипской системы (C ₁)	M _{146.4} $\frac{Cl}{NaCa}$	-22,0	—	0,0154 ₆	—
Месторождение Вильбур, Калифорния, «нефтяные» воды из меловых отложений	—	-17,9	+3,07	0,0155 ₂	0,1999
Источники Вильбур, «реликтовые воды», смешанные с метеорными	—	-22,2	+5,58	0,0154 ₅	0,2004
Тасканские источники, Калифорния, «реликтовые воды»	—	-13,8	+5,27	0,0155 ₉	0,2003
Озеро Сёрлс, Калифорния, рассолы, связанные с неморскими эвапоритами	—	-26	+4,2	0,0153 ₉	0,2001
Метаморфические воды Серной отмели, Калифорния	—	-24,1	+5,62	0,0154 ₂	0,2004
Солтон-Си, Калифорния, термальные воды	—	-75,3	+3,27	0,0146 ₂	0,1999

пород, сопровождавшемся ионной фильтрацией через глины. Дегенс указывает, что изотопные данные могут служить индикатором относительных пропорций метеорной и «погребенной» воды в исследуемом образце воды.

Д. Уайт [370] также приводит сведения по пластовым водам нефтяных месторождений. Им проведены более детальные исследования, в которых определялись как кислород-18, так и дейтерий (табл. 13).

Д. Уайт, ссылаясь на И. Фридмана, отмечает, что большинство нефтяных рассолов высшей солености имеет содержание дейтерия более низкое, чем у океанических вод — от 0 до -50‰ относительно СМОВ (т. е. в пределах 0,0150—0,0158 ат. ‰). Как следует из табл. 13, исследовавшиеся нефтяные воды попадают в указанные пределы и, видимо, являются типичными. При переводе содержания дейтерия в абсолютные величины видно, что пределы его изменения весьма незначительны — всего 0,0002 ат. ‰. Несколько меньшее содержание дейтерия имеют рассолы, не связанные своим происхождением с морем.

Из табл. 13 видно, что по всем результатам определений тяжелый кислород присутствует в исследованных водах в больших количествах, чем в совре-

менной океанической воде. Автор объясняет этот факт равновесием между O^{18} воды и водовмещающих пород в условиях повышенных температур, в общем имеющих место в глубоких частях водонапорных систем. Поэтому Уайт подчеркивает, что температура вод и степень равновесия между рассолами и твердой фазой — факторы, которые должны учитываться при детальных исследованиях.

А. Миллер с соавторами [261], отмечая, что нефтяные рассолы сходны по содержанию тяжелого кислорода с нормальной морской водой, хотя и могут иметь значительно более высокую минерализацию, указывают, однако, что незначительное относительное увеличение концентрации O^{18} может объясняться слабым испарением во время отложения осадка. Они отмечают и другой процесс — изотопный обмен с водовмещающими породами, а также указывают, что в общем случае в нефтяных рассолах уменьшение содержания O^{18} всегда совпадает с процессом разубоживания пластовых вод метеорными.

Данные об изотопных соотношениях O^{18} были использованы этими авторами для объяснения происхождения горячих кислых высокоминерализованных (310 г/л) рассолов, локализующихся в центральной части Красного моря на глубине около 2000 м. До начала исследований предполагалось, что изучение рассолов подтвердит одну из трех возможных гипотез их формирования: 1) за счет подтока рассолов, концентрирующихся в результате локального поверхностного испарения; 2) за счет испарения, происходящего со всей поверхности Красного моря в течение стадии его изоляции; 3) за счет подводной нагрузки рассолов.

Концентрации O^{18} в рассолах и в поверхностных водах Красного моря и в других морских водах, незначительно обогащенных за счет испарения, сходны между собой. Поэтому наблюдавшиеся величины отношений изотопов кислорода не дают основания считать, что в формировании исследуемых рассолов принимали участие эвапориты нормальных морских вод Красного моря. В последнем случае содержание O^{18} должно было быть намного выше. В связи с этим авторы [261] пришли к заключению, что гипотеза подводной разгрузки глубоких подземных вод в воды Красного моря является более убедительной. Позднее Г. Крейг [196] обстоятельно изучил распределение дейтерия, кислорода-18, растворенного в воде аргона, а также температур и солёности вод Красного моря. Он считает, что рассолы Красного моря формируются в приповерхностной зоне, расположенной в южной части моря недалеко от Баб-эль-Мандебского пролива, в условиях повышенной температуры и солёности. При этом в формировании рассолов отмечается важная роль процессов, происходивших в прошлом во времена оледенений Земли, когда уровень моря значительно падал и в более отдаленные времена море пересыхало полностью, образуя толщи эвапоритов.

Наиболее детальные исследования изотопного состава глубоких пластовых вод провели Р. Клейтон, Д. Граф и И. Фридман и другие [252, 347, 348]. Им были изучены подземные воды Иллинойского и Мичиганского артезианских бассейнов, имеющих относительно простое геологическое строение, обширную геологическую документацию и значительное число скважин, доступных для опробования. В разрезе Мичиганского бассейна отмечаются мощные отложения солей и ангидритов, а в Иллинойском были вскрыты бурением только ангидриты ограниченной мощности. По данным изотопных исследований установлена существенная роль метеорных вод в истории формирования глубоких пластовых вод бассейнов Альберта и Голф-Кост. Для определения содержания D и O^{18} было отобрано 95 проб. В результате опробования их выявлено, что

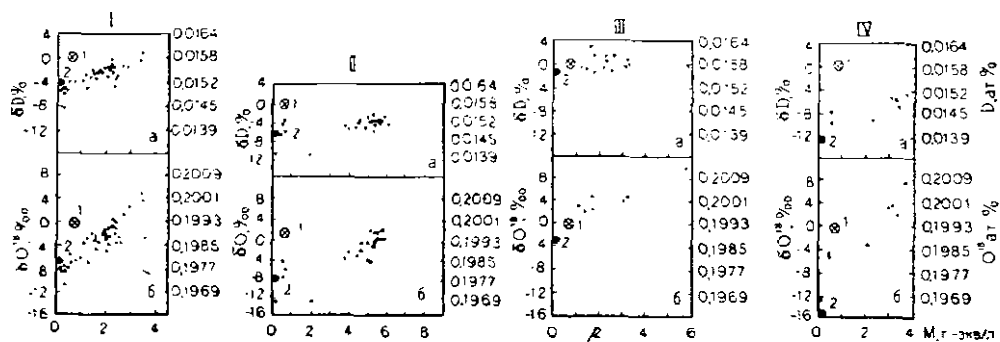


Рис. 27. Изотопный состав водорода (а) и кислорода (б) для бассейнов: Иллинойского (I), Мичиганского (II), Голф-Кост (III) и Альберта (IV) в зависимости от минерализации [347].
1 — состав океанических вод (СМОВ); 2 — состав современных метеорных вод

для каждого бассейна содержание дейтерия варьировало около $\pm 2\%$. В бассейнах Мичиганском и Голф-Кост содержание дейтерия в целом незначительно зависело от величины общей минерализации, и в Иллинойском и Альберта оно увеличивалось пропорционально росту минерализации (рис. 27).

При сравнении данных в целом по отдельным бассейнам в содержании дейтерия наблюдались значительные вариации. Например, воды бассейна Голф-Кост сходны по содержанию дейтерия с океаническими водами, а в бассейне Альберта его концентрации примерно на 10% ниже, чем в океане.

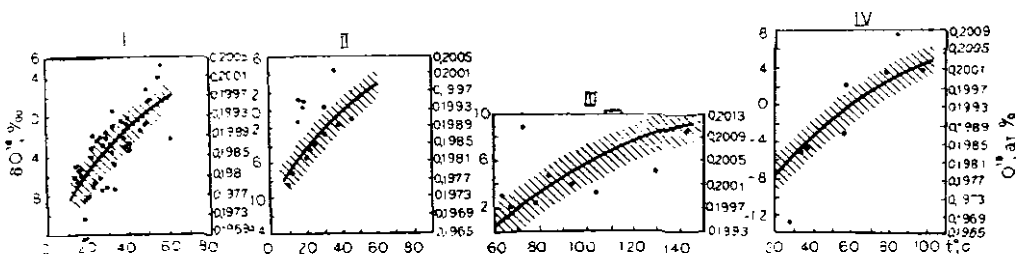
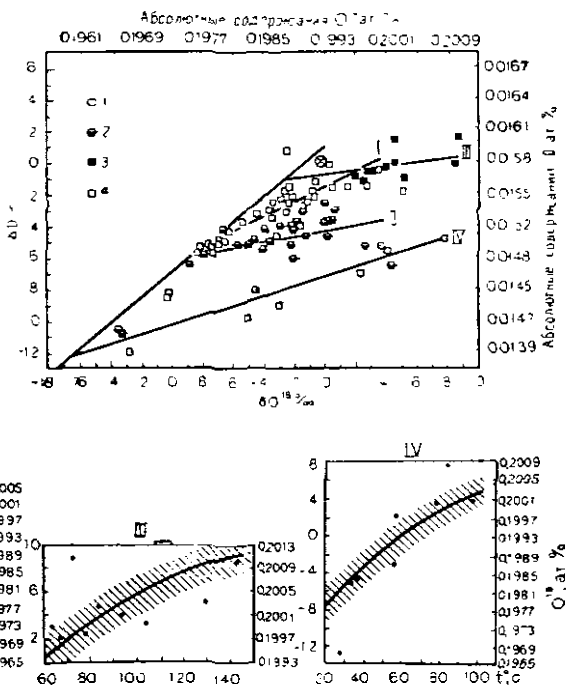
На рис. 27 видно, что при уменьшении величин минерализации вод (за исключением бассейна Голф-Кост) содержание дейтерия в пластовых водах стремится к его содержанию в метеорных водах и при этом значительно отличается от океанического. Поскольку в каждом бассейне есть пробы воды с содержанием дейтерия, равным или превышающим его содержание в океанической воде, можно предположить, что в пластовых водах имеются морские воды, подвергавшиеся в прошлые геологические эпохи испарению. Однако, как отмечают авторы, нет оснований считать, что эти воды целиком представляют собой погребенные морские воды, если даже породы, в которых они находятся, по петрологическим и палеонтологическим данным определены как морские. Наиболее объективным заключением о генезисе вод, подчеркивают авторы, может быть гипотеза о том, что морские воды отжимались при уплотнении из сингенетичных им пород и затем смешивались с метеорными водами, формировавшимися при климатических условиях, близких к современным.

Р. Клейтон с соавторами [347] полагают, что основным процессом, который привел к наблюдаемым отношениям D/H в пределах бассейнов, является климатическое изменение во времени, накладывающее отпечаток на облик метеорных вод. Эффект климатических вариаций может быть продемонстрирован несколькими экстремальными значениями, отражающими очень высокие концентрации D и O^{18} , которые соответствуют климатическим условиям плейстоценового оледенения.

Возможность процессов изотопного обмена между водами и другими водородсодержащими геологическими объектами как причину дисперсии дейтерия авторы отвергают, считая указанный эффект незначительным, о чем свидетельствуют малые вариации содержания дейтерия в пределах каждого бассейна. Эти малые вариации скорее обязаны эффекту слабого изотопного фракционирования при движении воды через микропоры глинистых минералов [347].

Рис. 28. Соотношения концентраций дейтерия и кислорода-18 в подземных водах бассейнов: Иллинойского (I, 1), Мичиганского (II, 2), Голф-Кост (III, 3) и Альберта (IV, 4) [347]

Рис. 29. Изменения изотопного состава кислорода в подземных водах бассейнов: Иллинойского (I), Мичиганского (II), Голф-Кост (III) и Альберта (IV) в зависимости от температуры [347]



В исследованных бассейнах величины колебаний концентраций O^{18} весьма значительны и изменяются в соответствии с изменением минерализации воды. Результаты экстраполяции O^{18} до «нулевой» минерализации совпадают с его содержанием в метеорных водах. На первый взгляд кажется, что наблюдаемая картина является результатом разбавления пластовых вод метеорными. Так, кстати, интерпретируют свои данные Е. Дегенс с соавторами [209]. Однако Р. Клейтон и др. [347] находят иное объяснение этому факту.

Из рис. 28 видно, что наименее минерализованные воды в каждом бассейне приближаются к линии, соответствующей концентрациям D и O^{18} в метеорных водах, а наиболее минерализованные — значительно отклоняются от этой линии. Наблюдаемая картина напоминает ситуацию с горячими источниками: серии точек, полученных для каждого бассейна, лежат за линией, соответствующей метеорным водам, так что большому обогащению O^{18} соответствует малое обогащение дейтерием. В данном случае наблюдается кислородный сдвиг. Авторы отмечают, что кислородный сдвиг здесь по своим масштабам проявляется в значительно больших пределах, чем для гидротерм. Это, вероятно, связано со значительным временем взаимодействия воды с породой при обменной системе рассматриваемых рассолов.

Основным фактором, определяющим изотопный состав кислорода в нефтяных рассолах, является обмен между водой и водовмещающими породами. Общая же концентрация O^{18} в рассолах определяется: 1) концентрацией O^{18} в первоначальных водах, участвовавших в формировании исследуемых пластовых; 2) содержанием O^{18} в водовмещающей породе; 3) степенью равновесия между водой и породой, 4) температурой, соответствующей равновесию между водой и породой. Главной причиной варьирования концентраций O^{18} в рассолах является первая из перечисленных.

На рис. 29 показаны расчетные кривые изотопного равновесия кальцита известняков и пластовых вод относительно тяжелого изотопа кислорода в зависимости от температуры. Относительные содержания кислорода-18 в кальците водовмещающих известняков составляли $\pm 24,2\text{‰}$, $\pm 25,3$, $- 22,8$ и $\pm 22,3\text{‰}$ соответственно для бассейнов Иллинойского, Мичиганского, Голф-Кост, Альберта. Видно, что подавляющее количество точек попадает в «носы» расчетной кривой в пределах $\pm 2\text{‰}$. В результате сделано два важных вывода: 1) во всех бассейнах и при всех температурах содержание O^{18} соответствует кривым изотопного равновесия, 2) содержание O^{18} в кальците практически одинаково для различных бассейнов. Наблюдаемый разброс точек вокруг кривой изотопного равновесия объясняется следующими причинами: 1) недостаточной степенью равновесия вод с карбонатами (особенно для случаев низкотемпературных вод в бедных кальцитом породах); 2) ошибками в измерении температуры; 3) локальными отклонениями изотопного состава кислорода в карбонатах от средней величины.

Д. Граф и др. [348] рассмотрели вопрос об условиях формирования соленых вод и рассолов вод Иллинойского и Мичиганского бассейнов. Они находят, что в процессе формирования химического состава этих бассейнов морские и пресные воды принимали разное участие. При этом важная роль придается процессу замещения кальцита магнием при образовании доломитов с переходом кальция в раствор, а также процессу фльтрации раствора через глинистые осадки, которые в данном случае работали в роли ультрафильтра. Найдено, что рассолы Иллинойского бассейна были выделены главным образом из морской воды, объем которой примерно в пять раз должен превышать объем пор современного бассейна. Для более богатых кальцием рассолов Мичиганского бассейна роль пресных вод была весьма существенной. По оценке авторов, для формирования этих рассолов необходимо было 10 объемов пор морской и 2000 объемов пор пресной воды.

Б. Хитчон и И. Фридман [259] опубликовали результаты исследований пластовых вод по разрезу Западно-Канадского артезианского бассейна от верхнемелового до верхнедевонского комплексов. Им было отобрано 20 образцов поверхностных вод, 8 проб воды из неглубоко залегающих водоносных горизонтов и 79 проб различных пластовых вод из районов нефтяных и газовых месторождений. На основе анализа данных об изотопном составе воды авторы пришли к выводу о том, что пластовые воды изучаемого артезианского бассейна образовались в результате процесса смешения поверхностных вод с метаморфизованной в процессе диagenеза морской водой. Этот процесс сопровождался обогащением вод тяжелым кислородом. Материальный баланс дейтерия в растворенных в воде бассейна веществ показывает, что наблюдаемое распределение дейтерия может быть получено при смешении диagenетически метаморфизованной морской и пресной воды тех же широт в пропорции не более чем 1 : 2,9. Пресная вода при своем движении через бассейны перераспределила растворенные вещества до наблюдаемых в настоящее время вариаций солености. Кислородный сдвиг является следствием обмена кислорода воды с кислородом карбонатных минералов. Эффективность этого процесса зависит от соотношения масс воды и карбонатов. Интересны исследования Т. Мерливат и др. [286] механизма морской интрузии в прибрежный водоносный горизонт и роли ирригационных вод в питании этого горизонта. Эти работы выполнены на основе изучения распределения дейтерия.

В бассейнах рек Арез и Серьер (Швейцария) Бургером и др. выполнены региональные исследования распределения кислорода-18 и трития в водах осад-

ков, источников и скважин. В результате были выделены поверхностные и глубинные воды.

Г. Мозером с соавторами [293] по 110 определениям дейтерия в образцах вод напорных горизонтов Штирийского бассейна выполнены палеоклиматические реконструкции и выделено несколько локальных зон формирования подземных вод различного возраста.

С помощью стабильных и космогенных радиоактивных изотопов в северо-западной части пустыни Сахары выделены области и периоды питания некоторых водоносных горизонтов [194].

В настоящее время уже имеется достаточно богатый материал по изучению изотопного состава глубоких подземных вод седиментационных бассейнов территории СССР и других стран, позволяющий развивать дальше идеи интерпретации данных об изотопном составе глубоких подземных вод при решении задач, связанных с их формированием. Наиболее успешное решение задач по выявлению условий формирования вод седиментационных бассейнов может быть достигнуто при использовании для интерпретации как данных об изотопном составе воды, так и других гидрогеологических и гидрогеохимических материалов.

Дейтерий и кислород-18 в кристаллизационных водах

Ю. А. Борщевский и В. К. Христианов [14] обобщили результаты предыдущих исследований изотопного состава кристаллизационных вод и опубликовали этот фактический материал.

По их данным, в процессе кристаллизации солей либо не происходит изотопного разделения молекул воды, либо оно характеризуется весьма малым коэффициентом фракционирования. В связи с этим, а также из-за высокой прочности связи кристаллизационной воды в солях изотопный состав воды соляных минералов может характеризовать изотопный состав воды солеродного бассейна во время формирования этих минералов. Изотопные соотношения воды минералов будут зависеть от температуры, при которой происходило испарение, и продолжительности испарения, а также от первоначального изотопного состава испаряющихся вод.

Геологическое значение изучения изотопного состава кристаллизационной воды соляных минералов и маточных рассолов соляных месторождений заключается в возможности решения таких вопросов, как степень осолонения солеродного бассейна, скорость и температура испарения, характер связи солеродного бассейна с океаном, порядок выделения первичных соляных минералов, роль вторичных процессов в формировании соляных месторождений, воздействие подземных вод на соляные пласты и т. д.

Первые исследования изотопной плотности кристаллизационных вод были проведены при помощи денсиметрического метода. Их результаты сведены Ю. А. Борщевским и В. К. Христиановым в табл. 14.

Бертини [14] опубликовал масс-спектрометрические данные по содержанию O^{18} в кристаллизационной воде гипсов из разных месторождений, а Маасс [14] представила результаты масс-спектрометрических определений D и O^{18} в кристаллизационной воде стассфуртских карналитов. Если содержание O^{18} здесь оказалось значительно выше, чем в океанической воде на поверхности, то содержание D было равно его содержанию в обычной пресной воде. Такое низкое содержание дейтерия не нашло в данном случае удовлетворительного

Таблица 14

ПЛОТНОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ
ВОДЫ СОЛЯНЫХ МИНЕРАЛОВ

Минерал	Месторождение	Δd по сравнению с нормальной пресной водой, γ	Δd по сравнению с океанической водой, γ
Карналлит	Стассфурт	+3,36	+1,86
«	«	+9,1	+8,1
«	«	+16,7	+15,1
«	Ганновер	+28,4	+27,4
Полигалит	Стассфурт	-0,04	-1,54
Гипс	Южный Грац	-0,34	-1,84
Кернат	Калифорния	+6,3	+4,8
Бура	«	+2,73	+1,23
«	«	0,00	-1,50

Таблица 15

СОДЕРЖАНИЕ ДЕЙТЕРИЯ
В КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ВОДАХ
НЕКОТОРЫХ СОЛЯНЫХ МИНЕРАЛОВ
И ДРУГИХ ВОДАХ, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ
ФОТОНЕЙТРОННЫМ МЕТОДОМ

Образец	Место отбора пробы	D, ат. %
Карналлит	Соликамск	0,0158 = 0,0008
Каинит	Калус	0,0152 \pm 0,0009
Мирабилит	Кара-Богаз-Гол	0,0159 \pm 0,0010
Гипс-селенит	Кунгур	0,0148 \pm 0,0003
Рассол	Оз. Индер	0,0145 = 0,0003
Вода	Район	0,0172 \pm 0,0004
дождевая	оз. Индер	
Вода	Водопроток	0,0148 = 0,0003
дистиллированная	г. Москва	

объяснения. Предположению о перекристаллизации карналлитов под действием поверхностных вод противоречит низкое содержание дейтерия в карналлите соляных промыслов Мертвого моря и высокое по сравнению со средней океанической водой содержание O^{18} во всех изученных карналлитах.

Ю. А. Борщевским и В. К. Христиановым были выполнены фотонейтронным методом определения содержания дейтерия в кристаллизационных водах ряда минералов (табл. 15).

На основании полученных данных авторы приходят к выводу о том, что обогащение дейтерием кристаллизационной воды соляных минералов, образующихся из весьма концентрированных растворов, отсутствует. Им же проведен теоретический расчет предельных концентраций D и O^{18} на разных стадиях сгущения нормальной океанической воды и для различных вариантов испарения. Поскольку результаты этих расчетов представляют принципиальный интерес, приведем их полностью (табл. 16, 17, 18).

Таблица 16

ПРЕДЕЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ D И O^{18} НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ СГУЩЕНИЯ
НОРМАЛЬНОЙ ОКЕАНИЧЕСКОЙ ВОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Стадия сгущения океанической воды	Степень сгущения	D, ат. ‰			O^{18} , ат. ‰		
		30° $\alpha = 1,074$	40° $\alpha = 1,065$	50° $\alpha = 1,055$	50° $\alpha = 1,0083$	40° $\alpha = 1,0075$	30° $\alpha = 1,0067$
Начало отложения:							
гипса	5	0,0172	0,0170	0,0167	0,2014	0,2013	0,2010
галита	10	0,0180	0,0177	0,0174	0,2028	0,2023	0,2020
калийных солей	58,3	0,0202	0,0197	0,0190	0,2054	0,2050	0,2044

Примечание. Здесь и в других таблицах этого раздела в качестве начальных концентраций авторами приняты средние содержания D и O^{18} в поверхностных слоях океанических вод ($D = 0,0154 \pm 0,0002$ ат. ‰, $O^{18} = 0,1991 \pm 0,0003$ ат. ‰).

Таблица 17

ПРЕДЕЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ D И O¹⁸
ПРИ ИСПАРЕНИИ С ПОСТОЯННЫМ
УРОВНЕМ

Изотопы	t, °C	α	Концентрация изотопа, ат. %
D	30	1,074	0,0165
	40	1,065	0,0164
	50	1,055	0,0162
O ¹⁸	30	1,0083	0,2008
	40	1,0075	0,2006
	50	1,0065	0,2004

Причину различия между фактическими и расчетными концентрациями дейтерия в кристаллизационных водах (в противоположность хорошему соответствию этих величин для O¹⁸) авторы пытались объяснить высокой минерализацией раствора. Они отмечают: «... весьма вероятно, что в высокоминерализованном водном растворе тяжеловодородные молекулы воды обладают большей летучестью. Это обстоятельство и будет способствовать преимущественному испарению молекул НДО из соляного раствора».

С рассмотренной работой в какой-то степени перекликается работа Ж. Фонтэ [235], который исследовал изменение содержания D и O¹⁸ в водах по протоке от моря до места, где под действием испарительной концентрации происходит садка галита. Было выявлено, что обогащение D и O¹⁸ происходит до минерализации 65⁰/₀₀ (65 г/л), после чего этот процесс сильно замедляется и даже наступает его инверсия. Однако в данной работе выявлены и новые факты, не согласующиеся, в частности, с выводами С. Эпштейна и Т. Майеды [218] о том, что в рассматриваемых условиях концентрирование O¹⁸ происходит параллельно минерализации, что подтверждается также расчетами Ю. А. Борщевского и В. К. Христианова.

В главе 1 мы уже достаточно подробно рассматривали вопрос о формировании изотопного состава воды в эвапоритовых бассейнах. Здесь лишь отметим, что если солеродный бассейн представляет морскую лагуну, то в конечном итоге изотопный состав эвапоритового бассейна в любом случае не должен значительно отличаться от изотопного состава морской воды. Для континентальных солеродных бассейнов малого объема изотопный состав может быть ниже морского из-за влияния условий испарения и питания атмосферной влагой, обедненной тяжелыми изотопами.

Ж. Фонтэ и Р. Гонфавинни [234] при исследовании изотопного состава кристаллизационной воды в гипсах установили, что она обеднена дейтерием на 15⁰/₀₀ по сравнению с морской водой, в то время как кислородом-18 обогащена на 4⁰/₀₀. В соответствии с найденными величинами ими были предложены формулы, по которым можно реконструировать изотопный состав бассейна, где образовывался гипс:

$$\delta O_{\text{море}}^{18} = \delta O_{\text{гипс}}^{18} - 4,$$

$$\delta D_{\text{море}} = \delta D_{\text{гипс}} + 15.$$

Таблица 18

ПРЕДЕЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ D И O¹⁸
(АТ. %) ПРИ ПОСТОЯННОМ ИСПАРЕНИИ
(40,°C) ДО СТАДИИ ОТЛОЖЕНИЯ
КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ ИЗ ОКЕАНИЧЕСКОЙ
ВОДЫ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБОГАЩЕННОЙ
В ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ БАССЕЙНАХ

Изотопы	Испарение	Испарение с постоянным уровнем	Фракционное испарение ($\eta = 3$)
D	Предварительное	0,0164	0,0186
O ¹⁸		0,2006	0,2036
D		0,0210	0,0238
O ¹⁸	Простое до стадии отложения калийных солей	0,2068	0,2102

Авторы не считают, что предложенные формулы являются точными, так как в их исследованиях не была изучена зависимость степени фракционирования воды от температуры образования гипса.

Нами исследовалось содержание дейтерия в образцах гипса одного из месторождений Средней Азии. Оно оказалось равным 0,0146, ат. % ($\delta D = -7,09\%$). Если воспользоваться вышеприведенной формулой Фонтэ, то получается, что месторождение формировалось в условиях, когда в данный соленый бассейн поступали значительные количества метеорных вод.

С. Мацуо, И. Фридман и К. Смит [285] изучали изотопное разделение дейтерия при синтезировании из раствора буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$), гейлюссита ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), нахколита (Na_2HCO_3) и троны ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$). Синтезирование этих минералов производилось при 8—35° С. За исключением буры, где наблюдалось слабое обогащение твердой фазы, содержание дейтерия в минералах везде было меньше, чем в растворах, из которых они кристаллизовались, т. е. величина коэффициента фракционирования $\alpha_D < 1$.

Наиболее четкая и устойчивая зависимость α_D от температуры установлена для системы трона—вода, которая может быть использована в качестве геотермометра при изучении солевых отложений. Авторами предложена формула, связывающая температуру и изотопное соотношение водорода в троне и в воде:

$$\ln \frac{(D/H)_{\text{трона}}}{(D/H)_{\text{вода}}} = - \frac{1,420 \cdot 10^4}{T^2} + \frac{23,56}{T}.$$

Мацуо, Фридманом и Смитом получена также графическая зависимость коэффициента фракционирования от температуры и обоснована ограниченность применимости геотермометра, основанного на измерении соотношения изотопов углерода $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ в минералах и в карбонатных ионах раствора.

Изотопный состав поровых вод

Исследование содержания дейтерия и кислорода-18 в поровых водах представляет большой интерес, так как они, очевидно, должны отражать изотопный состав древних водоемов (морей, океанов).

Содержание дейтерия в океанических осадках определялось И. Фридманом [237] при бурении подводных скважин по проекту «Мохо» в районе Калифорнии. Вода экстрагировалась из илистых осадков при помощи вакуумной системы, в которой в течение нескольких секунд поддерживалось давление ниже атмосферного, а затем при 60° С вода дистилляцией переводилась в холодильник с жидким азотом. Дистилляция производилась до тех пор, пока образец не становился сухим. Кроме полученной таким образом для анализа воды, содержание дейтерия исследовалось также в остатке образца, подвергавшегося нагреву до 1400° («остаточная» вода). Результаты этих анализов приведены в табл. 19.

Как следует из табл. 19, содержание дейтерия варьирует в пределах более чем 100-метрового разреза, причем без какой-либо закономерности. Все поровые воды обеднены дейтерием как относительно СМОВ, так и относительно придонной части воды, которая содержит дейтерия на 0,5% меньше относительно того же стандарта (то есть, $\sim 0,0157$ ат. %). Анализ высушенных образцов осадков показал, что связанная («остаточная») вода (оставшаяся в осадках после их нагревания до 1400° С) обогащена дейтерием по сравнению с поровыми водами. Однако количество связанной воды мало по сравнению с коли-

СОДЕРЖАНИЕ ДЕЙТЕРИЯ В ПОРОВЫХ И «ОСТАТОЧНЫХ» ВОДАХ
ОКЕАНИЧЕСКИХ ОСАДКОВ [237]

Осадки	Глубина отбора образца (от дна океана), м	Поровые воды		Остаточные воды	
		δD , ‰	Абсолютные содержания, D, ат. ‰	δD , ‰	Абсолютные содержания, D, ат. ‰
—	28,7	—4,2	0,0151 ₄	—	—
Известковистый	30,2	—5,6	0,0149 ₁	+3,5	0,0163 ₈
Иллит, кремнистый	86	—2,6	0,0154 ₀	—	—
Кремнистый, известковистый	95,8	—2,7	0,0153 ₈	—1,2	0,0156 ₆
Известковистый, кремнистый	105,5	—0,9	0,0156 ₈	—	—
Кремнистый, вулканический	114,7	—1,0	0,0156 ₁	—	—
Кремнистый	125,6	—1,2	0,0156 ₆	—1,6	0,0161 ₆
»	131	—3,0	0,0153 ₁	—	—

чеством поровой, так что суммарное содержание дейтерия не может измениться по сравнению с его содержанием в поровых водах больше, чем на несколько десятых процента.

Наблюдаемое обеднение дейтерием поровых вод по сравнению с современной океанической водой не находит, по мнению автора, удовлетворительного объяснения и должно быть проверено путем анализа дополнительно отобранных образцов с обязательным условием исключения возможности «загрязнения» образцов при их отборе и анализе.

По данным А. Е. Бабинца и В. Е. Ветштейна [5], исследовавших изотопный состав кислорода плывой воды донных осадков в Атлантическом океане, содержание O^{18} здесь меньше, чем в придонных слоях воды, и составляло $+0.58 \div -0.64$ ‰ против $-0.63 \div -0.84$ ‰ относительно днепровской воды — стандарта авторов. Наблюдаемое различие в содержании кислорода для плывой и придонной воды авторы объясняют обменными реакциями между молекулами воды и кремнезема. С этим объяснением нельзя согласиться, поскольку, как было показано ранее, такой обмен должен привести не к обеднению, а к обогащению воды тяжелым изотопом кислорода.

Интересные результаты получены С. Савином и С. Эпштейном [318] по излучению изотопов кислорода в водород в океанических осадках. Им было отобрано 27 образцов осадков со дна северной и южной Атлантики, северной и южной частей Тихого и Индийского океанов (между 30° с. ш. и 30° ю. ш.). Савин и Эпштейн исследовали некарбонатную фракцию отобранных осадков с целью выяснения пределов изотопного обмена между глинистыми минералами

Таблица 20

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В ОКЕАНИЧЕСКИХ ОСАДКАХ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ МЕТОДОМ НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ [318]

Минералы	δO^{18} , ‰	δD , ‰
Монтмориллонит	—17,2	—7,0
Иллит	—15,4	—6,0
Хлорит	—14,9	—14,5
Каолинит	—24,9	—3,2

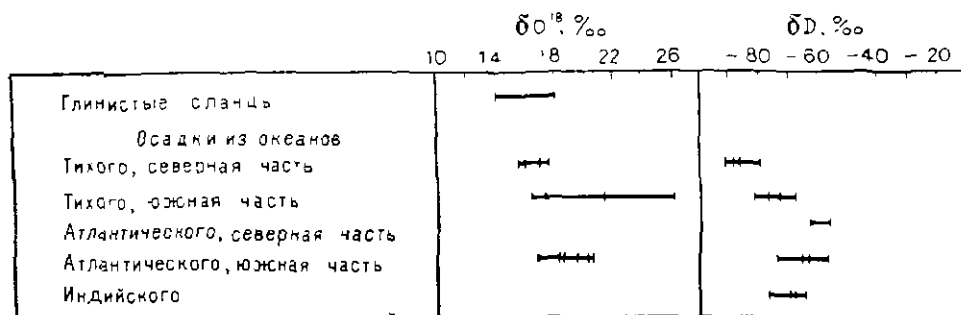


Рис. 30. Относительные содержания дейтерия и кислорода-18 для некоторых некарбонатных океанических осадков [318]

исходного состава и морской водой. Результаты анализа образцов приведены на рис. 30. После обработки данных методом наименьших квадратов были получены значения, приведенные в табл. 20.

Найденные значения δD и δO^{18} для монтмориллонита свидетельствуют о том, что он не подвергался изотопному обмену с морской водой и сохранил изотопные соотношения, соответствующие условиям равновесия с метеорной водой при температуре седиментации. Исследованные ранее аутигенные монтмориллониты морского происхождения имели значения $\delta O^{18} +26,1$ и $+28,5^0_{\text{‰}}$ и значения δD равные $-7,8$ и $-6,8\%$. Выводы для палита сделаны аналогичные. Изотопные данные свидетельствуют о его континентальном происхождении. В противном случае значение O^{18}/O^{16} при изотопном равновесии с морской водой при температуре дна океана должно быть около $+26 \div +30^0_{\text{‰}}$. Как в первом, так и во втором случаях формирование монтмориллонита и палита могло происходить на континенте при более высокой температуре с последующим частичным изотопным обменом в условиях океанического дна.

Данные для хлорита свидетельствуют о континентальных условиях его образования как продукта выветривания в присутствии весьма легкой воды полярного типа и об отсутствии влияния и изотопного обмена с морской водой. Сделать вывод об условиях формирования изотопного состава каолина трудно, поскольку для тропического региона, откуда был получен образец, равновесные условия с морской водой и атмосферными осадками дают близкие результаты.

При анализе отобранных образцов авторы исследовали три образца филлипсита, минерала аутигенного происхождения, который часто встречается среди силкатов в морских осадках. Значения δO^{18} для них оказались равными $+33,6$ (для двух образцов) и $+34,1^0_{\text{‰}}$. Они близки к содержанию O^{18} в диатомовых илах. Полученные результаты свидетельствуют о том, что филлипсит образуется в условиях изотопного равновесия с морской водой и не наследует изотопных соотношений, характерных для его исходного базальтового материала.

Среди других некарбонатных минералов океанических осадков важное значение имеет кварц и полевой шпат. С. Савин и С. Эпштейн [320] приводят сведения по изотопным отношениям кислорода в образцах кварца, выделенного из различных осадочных пород. Наиболее обогащенный тяжелым кислородом кварц зафиксирован в кремнистых сланцах среди морских известняков. Значения δO^{18} для этого аутигенного кварца лежат между $+33$ и $+34^0_{\text{‰}}$, т. е. так же, как и для филлипсита, они близки к δO^{18} дегидратированного диатомового ила ($+32$ и $+33,5^0_{\text{‰}}$). Максимальное значение δO^{18} , зарегистрирован-

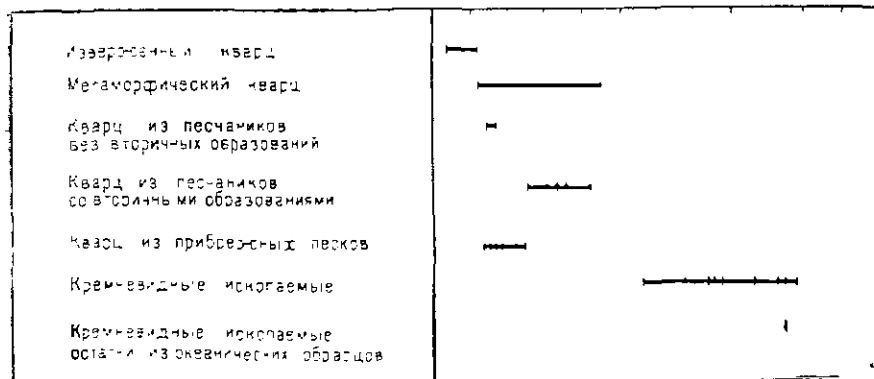


Рис. 31. Изотопный состав кислорода для кварца в осадочных породах различного происхождения [320]

ное К. Моппером и Г. Гарликом [292], для радиолярного кремния составляет -38‰ , а для кварца со дна Тихого океана $+36\text{‰}$.

На рис. 31 приведены результаты определений изотопных отношений кислорода для кварца различного происхождения и условий формирования в осадочных породах, полученные С. Савиным и С. Эпштейном. Аутигенный кварц значительно обогащается тяжелым кислородом и по изотопному составу может быть выделен среди кварца обломочного происхождения. Обломочный кварц в виде песчаных зерен имеет $\delta^{18}\text{O}$ около $+11,2\text{‰}$, а кварц изверженных пород $+10\text{‰}$. В кварце из девонских известняков, где он часто оказывается в результате вытеснения ископаемых карбонатных остатков, значения $\delta^{18}\text{O}$ изменяются от $+19,1$ до $+27,1\text{‰}$. Эти данные свидетельствуют о том, что температура формирования кварца не превышала 100°C . Отмеченные вариации являются следствием процесса формирования кремнистых оболочек ископаемыми в присутствии вод переменного состава и последующего процесса дегидратации и рекристаллизации осадков.

Значение $\delta^{18}\text{O}$ для кремния, выделенного из образца кремнистых органических остатков, составляет $+26,6\text{‰}$, а для современных прибрежных песков, содержащих чистого кварца более 95%, по данным семи определений колеблется от $+10$ до $+12,5\text{‰}$.

Исследованные образцы полевого шпата представляли собой сердцевину с $\delta^{18}\text{O} +8,5\text{‰}$, характерным для образцов изверженного происхождения, и внешнюю оболочку аутигенного происхождения с $\delta^{18}\text{O} = +18,8\text{‰}$. Полагая $\delta^{18}\text{O}$ для воды, в которой формировался аутигенный полевой шпат, -3‰ , авторы дают температуру его образования около 110°C .

Среди континентальных и морских осадочных пород важную роль в эволюции изотопного состава гидросферы играли карбонатные осадки биогенного и неорганического происхождения. Изучение изотопного состава карбонатных пород вызывает большой интерес в связи с решением ряда важных проблем. После установления изотопной температурной шкалы, полученной С. Эпштейном и Г. Юри с соавторами [191, 313] и основанной на изотопном равновесии кислорода при формировании карбонатов в воде, в разных странах начались палеотемпературные исследования древних морей, в которых происходило образование карбонатных пород. Уравнение для определения палеотемператур

на основе измерения изотопных соотношений кислорода в карбонатах, выведенное указанными авторами, имеет следующий вид:

$$t = 16.5 - 4.3\delta + 0.14\delta^2,$$

где t — температура, $^{\circ}\text{C}$,

δ — отклонение изотопного отношения $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ относительно стандарта, определяемое по формуле

$$R = (1 + \delta) R_{\text{ст.}}$$

Здесь R — изотопное отношение кислорода для CO_2 , выделенного из карбонатного образца путем реакции со 100%-ной H_3PO_4 при 25°C ; $R_{\text{ст.}}$ — изотопное отношение кислорода для CO_2 , выделенного аналогичным образом из рабочего стандарта, в качестве которого приняты карбонатные отложения ископаемых белемнитов. Содержание кислорода для белемнитовых карбонатов относительно СМОВ составляет $+30.6^{\circ}\text{‰}$.

Как показывают многочисленные исследования [193, 203, 204, 254, 328], для современных карбонатов изотопное отношение кислорода изменяется от $+25$ до $+34^{\circ}\text{‰}$. Хорошо сохранившиеся ископаемые остатки древней морской флоры показывают, что их изотопный состав кислорода мало отличается от современного. Однако такое соответствие в изотопном составе прослеживается не далее мезозойской эпохи. Более древние карбонаты оказываются повсеместно обедненными тяжелым кислородом и имеют значение δO^{18} от -7 до $+25^{\circ}\text{‰}$. Если для этих карбонатов пользоваться вышеприведенной изотопной температурной шкалой Эпштейна — Юри, то температуры морской воды оказываются слишком высокими, чтобы их могли переносить живые организмы.

Д. Вебер [366] исследовал около 600 образцов древних кальцитов из известняков, охватывающих геологическое время до кембрия включительно. Среди них было несколько сот образцов пресноводных и до 300 морских известняков. Из отбираемых образцов были исключены все те, которые имели признаки метаморфизма и других природных изменений. В результате была получена зависимость, близкая к линейной, свидетельствующая о постепенном повышении содержания тяжелого кислорода в карбонатах кальция по мере приближения к современной эпохе. Исследованные образцы доломитов показывают ту же тенденцию. Отсюда автор склоняется к идее о постепенном увеличении значения δO^{18} в океанической воде во времени, хотя и не исключает другие возможности объяснения наблюдаемого факта.

Г. Крейг [203] предполагает, что наблюдаемое значительное обеднение тяжелым кислородом древних карбонатов можно объяснить процессом их изотопного обмена с метеорными водами, с которыми они имели длительный контакт на континентах. В результате такого обмена часть тяжелого кислорода из карбонатных пород снова поступает в океан. Он полагает, что суммарный эффект обеднения карбонатов составляет 10°‰ . Аналогичный процесс изотопного обмена, по мнению Крейга, происходит и с силикатными осадочными породами.

Следует отметить, что если для континентальных карбонатов предпринимаются усилия получить другое уравнение, основанное на измерении изотопного состава кислорода в фосфатах и позволяющее производить палеотемпературные исследования для более древних эпох, то перспектива аналогичных исследований осадочных толщ современных океанов представляется совсем безнадежной. По данным глубоководного бурения, которое проводится в течение последних пяти лет с американского экспедиционно-бурового судна

«Гломар Челленджер», осадки современных океанов начали формироваться всего 150—200 млн. лет назад. При бурении повсеместно достигается базальтовый слой. Наиболее древние осадки, полученные в Северной Атлантике, имеют возраст около 140 млн. лет. Они представлены кремнистыми сланцами и филлитами. Возраст осадков Южной Атлантики не превышает 70 млн. лет, наиболее древние из них представлены кремневым вулканическим пеплом. Одним из важных фактов, который вытекает из анализа характера и условий распространения океанических осадков, является очевидность вертикального и горизонтального перемещения океанического дна. Вероятность вертикального перемещения дна следует из характера надбазальтовых осадков. Кроме широко распространенных илов и песков, среди осадков доминируют карбонаты кальция, отлагавшиеся на мелководье. В более глубоких частях океана карбонатов кальция обнаружено очень мало, поскольку при высоких давлениях и соответствующей температуре они растворяются. Глубина, ниже которой происходит растворение карбонатных осадков, известна под названием зоны компенсации карбонатов. Ниже этой глубины осадки обычно представлены красно-коричневыми глинами, которые не поддаются растворению. Горизонтальное расположение океанического дна, оцениваемое по ряду факторов, в том числе по характеру и возрасту донных осадков, характеризуется следующими скоростями: для Северной Атлантики 1,2 см/год, для Южной Атлантики 2,0 см/год и для Тихого океана 12 см/год.

Другая проблема, с которой связывается изучение изотопного состава осадочных пород, состоит в оценке влияния процесса седиментации, при котором в целом происходит обогащение осадочных пород тяжелым кислородом, на эволюцию изотопного состава кислорода для гидросферы в целом. Положим, что в процессе седиментации обогащение кислородом карбонатных и силикатных осадков при температурах, близких к современным, составляло $+30\text{‰}$. При этом 10‰ тяжелого кислорода возвращалось назад в океан за счет обмена осадочных пород с водой. Исходный материал осадочных пород должен был иметь в среднем δO^{18} , равное $\pm 10\text{‰}$, поскольку для гранитов это значение составляет $+7\text{‰}$ — $+12\text{‰}$ и для базальтов — около $\pm 7\text{‰}$. В итоге океаническая вода в процессе седиментации осадков должна терять тяжелый кислород на единицу осадочных пород до 10‰ и, следовательно, океан со временем должен им обедняться.

С. Савин и С. Эпштейн [318] произвели оценку этого эффекта в глобальном плане. Данные их расчетов приведены в табл. 21 и 22.

Таблица 21

МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ИЗОТОПНЫЙ БАЛАНС КИСЛОРОДА

Породы	Содержание на земной поверхности, кг/см ²	Весовое содержание в породах, %	Содержание относительно земной поверхности, кг/см ²	δO^{18} в породах, ‰
Пелагические осадки	23	45	10	—19
Карбонаты	8,5	49	4	—25
Песчаники и кремнистые сланцы	145	47	68	—15
Всего осадков	177		82	+16
Разрушенные изверженные породы	185	48	89	+8,5
Вода океана	278	89	249	0,0

Породы	Содержание на земной поверхности, кг см ²	Весовое содержание в породах, %	Содержание относительно земной по- верхности, кг см ²	δD в поро- дах, ‰
Пелагические осадки	23	0,56	0,13	—6
Карбонаты	8,5	0,18	0,015	—6
Песчаники и кремнистые сланцы	145	0,48	0,69	—6
Всего осадков	177		0,84	—6
Разрушенные изверженные породы	185	0,13	0,24	—3
Вода океана	278	11,1	30,8	0

На основе выполненных расчетов авторы приходят к выводу, что в результате процесса седиментации за всю историю Земли гидросфера могла быть обеднена тяжелым кислородом на 3‰ и обогащена дейтерием на 0,3‰. Эти значения меньше, чем возможные ошибки эксперимента, и поэтому можно полагать, что в пределах точности исходных расчетных данных процесс седиментации не вызвал существенных изменений в изотопном составе гидросферы за ее историю на Земле. Естественно, что в расчетах, наряду с недостаточной надежностью данных об объемах осадков, не учитываются возможно имевшие место на ранней стадии существования Земли переработка осадков и их перемещение под земную кору. Судя по возрасту океанических осадков, вероятность такого процесса, по крайней мере в пределах территории океана, весьма высокая.

Происхождение подземных вод областей современного вулканизма

Наряду с глубокими подземными водами седиментационных бассейнов подземные воды современных вулканических областей и жидкие включения в минералах и породах также привлекли внимание специалистов, занимающихся изотопными методами исследования с тем, чтобы пролить свет на происхождение этих вод и решить ряд актуальных прикладных задач по их использованию. Рассмотрим некоторые наиболее важные результаты этих исследований.

Еще в 1945 г. И. Киршенбаумом, Д. Графом и Форштамом [110] были определены содержания дейтерия в двух образцах конденсата пара термальных источников Стилбуот в штате Невада (США). Большая точность проведенных определений дейтерия независима от изотопного состава кислорода методом позволяет учитывать эти данные наряду с последующими масс-спектрометрическими измерениями. Содержания дейтерия в образцах оказались равными 0,0139 и 0,0141 ат. %. Низкие величины дейтерия исследователи объясняли результатом различной летучести НДО и Н₂O при испарении термальных вод, а не результатом наличия именно таких его значений в водах еще до выхода их на поверхность, когда они могли подвергнуться процессу испарения.

Д. Боато с соавторами [183] изучали содержание изотопов водорода в гидротермах района Лардерелло как непосредственно для молекул водяного пара, так и для элементарного водорода, содержащегося в количестве 1/1000 от объема всего пара. Анализы образцов конденсата пара в трубе, собирающей пар из всех скважин, показали, что содержание дейтерия изменяется в пределах ±0,1 от рабочего стандарта, за который была принята местная водопроводная вода. В те же пределы попадали и результаты анализа из одной отдельно взятой пароводяной скважины.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПАРА ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ СКВАЖИН ЛАРДЕРЕЛЛО [232]

Скважины	Дата отбора пробы	$\delta D, ‰$	$\delta O^{18}, ‰$	Абсолютные содер- жания, ат. %	
				D	O ¹⁸
5	16/XI 1964	-4,1	-3,1	0,0152	0,1987
6	2/VII 1965	-4,3	-3,9	0,0152	0,1985
53	16/XI 1964	-4,6	-3,1	0,0151	0,1987
62	16/XI 1964	-4,7	-4,8	0,0151	0,1983
85	2/VII 1965	-4,0	-2,8	0,0152	0,1987
89	16/XI 1964	-4,2	-1,9	0,0152	0,1989
89	2/VII 1965	-4,1	-2,3	0,0152	0,1989
114	31/III 1965	-4,1	-4,2	0,0152	0,1985
59 (Фонтареччи)	8/VII 1965	-4,0	-3,7	0,0152	0,1985
Чабаттино	8/VII 1965	-4,1	-2,8	0,0152	0,1987
Печавана-3	8/VII 1965	-4,2	-3,4	0,0152	0,1987
Санта-Тупиджи-3	25/III 1965	-4,3	-4,8	0,0152	0,1983
Траузал	13/XI 1964	-4,7	-4,8	0,0150	0,1983

Содержание дейтерия в водородном газе оказалось гораздо более низкими, чем для водяного пара, и составляло $0,79 \pm 0,05$ стандарта *. Авторы подчеркивали, что при $600 \pm 100^\circ \text{C}$ (надкритические температуры на значительных глубинах) будет происходить реакция $\text{H}_2\text{O} + \text{HD} \rightleftharpoons \text{HDO} + \text{H}_2$. Так как константа равновесия этой реакции больше единицы, то дейтерий будет концентрироваться в воде и уходить из водородного газа. Однако из-за малых количеств элементарного водорода (0,001 от объема пара) ожидаемое обогащение пара дейтерием не обнаружено, в то время как низкие содержания дейтерия в элементарном водороде—газе констатируются явно, будучи в определенной степени результатом той же реакции.

Позднее изотопный состав гидротерм Лардерелло был еще раз исследован Г. Феррарой с соавторами [232]. Поскольку существовало мнение некоторых итальянских гидрогеологов о том, что термы Лардерелло питаются атмосферными водами, то были отобраны типичные образцы атмосферной воды в области их питания в нескольких километрах к югу от Лардерелло. Содержания D и O¹⁸ в последних колебались соответственно от 0,0149 до 0,0152 и от 0,1977 до 0,1979 ат. %. Концентрации тех же изотопов для пара, тщательно отобранного из нескольких скважин в Лардерелло изменялись соответственно от 0,0150 до 0,0152 и от 0,1983 до 0,1989 ат. % (табл. 23).

Если на график, отражающий зависимость между дейтерием и кислородом-18, нанести прямую Крейга для атмосферных осадков $\delta D = 8 \delta O^{18} + 10$ и результаты изотопного анализа атмосферных вод и отобранного пара, то получим картину, приведенную на рис. 32. Из рис. 32 видно, что содержание дейтерия в паре аналогично его содержанию в атмосферных водах, в то время как содержание O¹⁸ «сдвинуто» в сторону обогащения им пара. Этот факт авторы объясняют процессом изотопного кислородного обмена воды термальных источников с водовмещающими известняками. В пользу такого вывода свидетельствует и то, что образцы известняка, отобранные при проходке скважин в Лардерелло, повсеместно обеднены кислородом-18 по сравнению с обычным морским известняком.

* В русском переводе книги К. Ранкама («Изотопы в геологии», ИЛ, 1956) неправильно указано «... отличалась на 0,79 от стандарта».

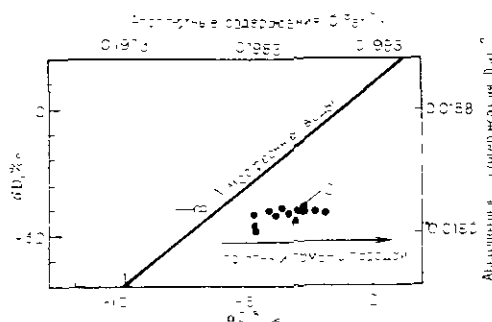


Рис. 32. Соотношения концентраций дейтерия и кислорода-18 в термальных водах Лардерелло [232].
1 — атмосферные воды; 2 — термальные воды

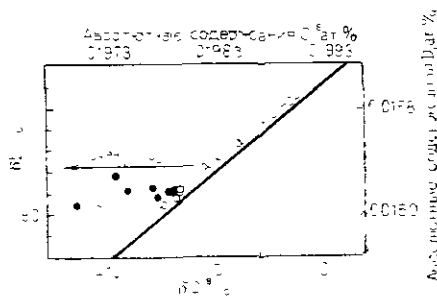


Рис. 33. Соотношения концентраций дейтерия и кислорода-18 в сероводородных водах Тосканы [232].
1 — атмосферные воды; 2 — сероводородные воды

Последний вывод относительно поведения кислорода-18 и дейтерия в термальных и атмосферных водах подтверждает концепцию гидрогеологов о том, что водяной пар из источников Лардерелло должен иметь атмосферное происхождение и что его «ювенильная» составляющая (если она есть) не должна превышать 5%. Глубинная циркуляция подземных вод, предполагающаяся в результате интерпретации данных о концентрациях O^{18} , также соответствует предположению геологов о наличии стабильных конвективных циркуляций вод, возникших благодаря наличию крупного глубинного источника тепла. Последним в данном случае может служить интрузия на глубине около 5000 м. Авторы обсуждают также в своей работе интересный вопрос об изотопном составе сероводородных источников и моффет Тосканы (табл. 24).

Для вод всех указанных в таблице источников характерны значительные количества газов, из которых преобладает CO_2 .

Из табл. 24 и рис. 33 следует, что содержание дейтерия в водах источников в общем соответствует его содержанию в атмосферных водах. Исключение составляет только сероводородный источник Пуццоле, недалеко от Пьенцы (Сиена), незначительно обогащенный дейтерием. Это объясняется тем, что проба была

Таблица 24

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ВОДЫ В ИСТОЧНИКАХ ТОСКАНЫ

Источник	Тип источника	Дата отбора пробы	$\delta D, ‰$	$\delta O^{18}, ‰$	Абсолютные содержания, ат. ‰	
					D	O^{18}
Моммала (Флоренция)	Сероводородный, $t = 13-18^\circ C$	23/IX 1965	-4,0	-7,3	0,0152	0,1979
Петриоле (Сиена)	То же, $t = 44^\circ C$	7/VI 1965	-4,1	-7,0	0,0152	0,1979
Боллоре (Флоренция)	То же, $t = 45^\circ C$	22/IX 1965	-3,9	-9,3	0,0152	0,1975
Ле-Пуццоле, Пьенца (Сиена)	Сероводородный, холодный	8/VI 1965	-3,2	-9,9	0,0153	0,1973
Перджине, скв. 12 (Ареццо)	Моффета	26/III 1965	-4,6	-11,7	0,0151	0,1969
Дотчио (Сиена)	Сероводородный, холодный	7/VI 1965	-3,8	-8,1	0,0152	0,1977
Торрикке (Флоренция)	Моффета	22/IX 1965	-4,2	-7,8	0,0152	0,1977

отобрана с поверхности сборного бассейна источника, где вода, естественно, подвергалась испарению.

Концентрация O^{18} вод источников по сравнению с метеорными водами сдвинута в сторону обеднения этим изотопом. Авторы объясняют это изотопным обменом между водой и углекислым газом, который протекает согласно реакции $CO_2^{16} + 2H_2O^{18} \rightleftharpoons CO_2^{18} + 2H_2O^{16}$. Коэффициент разделения реакции при температуре $25^\circ C$ равен 1.04. Это означает, что отношение O^{18}/O^{16} в углекислом газе на 4% превышает отношение для воды. Реакция изотопного обмена между CO_2 и H_2O протекает легко и быстро. Следовательно, если с самого начала отношение O^{18}/O^{16} для углекислого газа было ниже, чем для воды, в которой находится углекислота, то последние будут стремиться к обогащению тяжелым кислородом за счет воды. Поэтому содержание O^{18} в воде будет уменьшаться тем больше, чем меньше отношение между водой и углекислым газом, вступившими в реакцию. Примером в данном случае является вода скважины 12 в Перджине (Арецо), где наблюдается наибольшее отклонение содержания O^{18} от первоначального. Вода скважины 12 обладает наибольшим газовым фактором и используется для получения углекислого газа. Исследователи сравнивают здесь масштабы различных процессов обмена. Можно предположить, что процесс обмена кислородом между углекислотой и водой преобладает над идущим весьма слабо при низких температурах противоположным по направленности процессом обмена кислородом между водами и породами.

И. Фридман [236] исследовал термальные воды и сопутствующие им газы района Йеллоустонского национального парка (США) (табл. 25).

Как следует из табл. 25, содержание дейтерия в газах намного ниже, чем в водах, хотя и в водах наблюдаются сравнительно низкие его концентрации. Среди газовых образцов выделяется результат измерения из родника Харрикейн-Вент. Из водородсодержащих газов в этом источнике было зафиксировано 0,50% элементарного водорода и 0,20% метана, в то время как в других исследованных источниках элементарного водорода в водах обнаружено не было. Механизм взаимодействия между газовой и водной фазой здесь, по объяснению Фридмана, такой же, как и для термальных вод Лардерелло. Предполагая, что газы всех источников находились в изотопном равновесии с водой (не считая метана в источнике Харрикейн-Вент) по водороду была рассчитана минимальная температура, равная приблизительно $400^\circ C$ для реакции обмена $H_2O + HD \rightleftharpoons HDO + H_2$.

Д. Уайт и Г. Крейт [368] исследовали термальные источники Стимбулт (США). По их данным, изотопный состав источников имеет небольшие сезонные вариации. Содержание тяжелых изотопов заметно возрастает в июне, достигает максимума в августе и снова снижается до нормального уровня в октябре. Максимальное их содержание соответствует периоду максимальной температуры и наиболее интенсивного испарения поверхностных вод, включая одно из близлежащих озер. Неравновесный характер процесса испарения

Таблица 25

СОДЕРЖАНИЯ ДЕЙТЕРИЯ В ТЕРМАХ
ЙЕЛЛОУСТОНСКОГО ПАРКА

Термальный источник	δD , ‰	Абсолютные содержания D , ат. ‰
Воды		
Гейзер Дэйси	-15,8	0,0133
Родник Панч-Боул	-15,8	0,0133
Газовые образцы		
Родник Харрикейн-Вент	-30,0	0,0079
Гейзер Дэйси	-27,8	0,0114
Родник Панч-Боул	-24,0	0,0120
Родник Айрон-Крик	-24,0	0,0120
Родник из группы гейзера Калейдоскоп	-24,7	0,0119

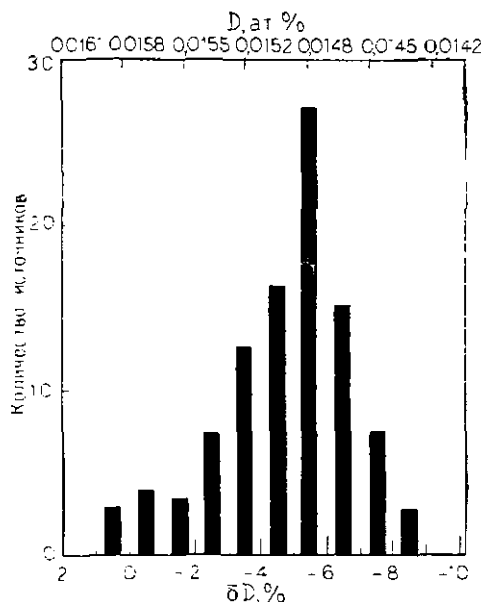


Рис. 34. Гистограмма концентраций дейтерия в подземных водах Японии [270] (относительно стандарта, абсолютное значение которого равно 0,0156₄ ат. %).

из открытого водоема, который весьма чувствителен для изотопного состава системы пар—жидкость, проявляется и по данным изотопного анализа воды источников. Среднее относительное содержание дейтерия в воде источников составляет — 9‰, δO^{18} равно — 11‰. В то же время в других источниках (например, источник Галена) δD и δO^{18} имеют значения, близкие к — 11,3‰ и — 15,3‰ соответственно, т. е. содержание тяжелых изотопов отвечает зависимости $\delta D = 8 \delta O^{18} + 10$, характерной для атмосферных осадков. Авторы находят, что для воды горячих источников этого района характерно наличие кислородного обмена с силикатами, эффект которого составляет 2,0—3,5‰. Основная доля воды рассмотренных источников, по их мнению, представляет метеорную воду, возраст которой по крайней мере 50 лет. Признаки наличия в ней магматической воды отсутствуют, а если она и есть, то ее количество менее 5% и находится за пределами чувствительности метода.

Исследования содержания дейтерия в термальных источниках были проведены в Японии [270]. Первоначально цель измерения концентрации дейтерия состояла в том, чтобы обнаружить источники с богатой дейтерием водой, которую можно было бы использовать при производстве тяжелой воды. Как отмечает Кобаякава, стремление опробовать высокодебитные источники с наиболее высокой температурой (эти условия наиболее предпочтительны при технологических схемах извлечения дейтерия из воды) было не совсем удачно с геохимической точки зрения. Развивая эту мысль, укажем, что стремление к выбору высокодебитных источников предопределяет наибольшую вероятность участия в них современных инфильтрационных вод метеорного происхождения. Всего было проведено около 230 измерений концентраций дейтерия в различных пробах воды. Концентрация дейтерия в этих пробах варьировала от — 10,3 до + 0,3‰ относительно стандарта СМОВ (его значение 0,0156₄ ат. % было несколько занижено автором по сравнению с принятой годом позже величиной). При переводе в абсолютные величины в данном случае это составляет 0,0140₃ — 0,0157₁ ат. %. В 70% проб концентрация дейтерия находилась в пределах 0,0145₅ — 0,0151₈ ат. %. Гистограмма содержаний дейтерия в указанных объемах представлена на рис. 34.

На основании анализа полученных результатов изучения термальных вод для отдельных групп источников проявляются некоторые тенденции. Например, у всех источников группы Ибусики концентрация дейтерия прямо пропорциональна содержанию ионов хлора и обратно пропорциональна температуре. При этом в воде этих источников концентрации дейтерия значительно выше, чем в воде токийского стандарта (0,0148₉ ат. %). Судя по местоположению этих источников, резонно предположение о примешивании к их воде морской воды.

Однако если бы здесь имело место простое разбавление поверхностных вод морской водой, то значения концентраций дейтерия в воде этих источников должны располагаться на прямой, отражающей различные степени смешения морской и наземной воды. В действительности же концентрации дейтерия в водах этих источников более высокие, чем соответствующие концентрации понов хлора. Можно предположить, что либо под земной поверхностью из морской воды удаляются только поны хлора, либо на поверхность выходит соответствующая часть воды, которая имела первоначально более высокое содержание дейтерия. Так как трудно допустить односторонний процесс выделения понов хлора, то автор считает, что выходящая на поверхность вода до смешения с морской имела более высокую концентрацию дейтерия. В подтверждение этого тезиса указывается, что конденсационная вода из источника Хомбоскудзипоку имеет сравнительно высокую концентрацию дейтерия (0,0152 ат. %).

Грунтовые воды в районе источников группы Тамагава, использующиеся для питьевого водоснабжения, имеют концентрацию дейтерия 0,0146 ат. %, а термальные источники этой группы Абуки и Хисогава имеют воду с содержанием дейтерия соответственно 0,0148₄ и 0,0148₀ ат. %. Приблизительно такую же концентрацию имеет и конденсационная вода фумарол. Вода, которая образуется явно в результате смешения грунтовой и фумарольной, имеет промежуточную концентрацию дейтерия, равную 0,0146₈ ат. %. Автор отмечает, что «... это особый случай, когда вода горячих источников проявляется совершенно независимо от поверхностных вод».

Для вод источников группы Арима отмечается, что чем ниже их температура, тем ниже и концентрация в них дейтерия. Например, в источнике Гинсэн при температуре 50° С содержание дейтерия составляет 0,0148₅ ат. %, а в источнике Натаною при температуре 100° С — 0,0152₀ ат. %. В холодной же воде из колодца содержание дейтерия составляет всего 0,0145₈ ат. %. Поэтому, по мнению Кобаякавы, вода, выходящая на поверхность в виде горячих источников, имеет высокую концентрацию дейтерия. Иными словами, здесь по-видимому, предполагается, во-первых, «ювенильное» происхождение термальных вод, и во-вторых, то, что «ювенильные» воды обладают повышенным содержанием дейтерия. Однако термальные воды некоторых других групп источников отличаются по концентрациям дейтерия от рассмотренных. Так, в водах шести источников группы Сува дейтерий содержится в меньших количествах (0,0142₇ — 0,0146₂ ат. %), чем в водах одноименного озера (0,0146₀ ат. %) и в водопроточной воде г. Сува (0,0144₁ ат. %).

В заключение автор справедливо отмечает, что на основе результатов его исследований нельзя пока сделать окончательных выводов. Для всестороннего рассмотрения генезиса вод горячих источников необходимо исследовать химический состав, концентрацию дейтерия и концентрацию тяжелого кислорода грунтовых вод и вод источников.

И. Фридманом с соавторами [238] были исследованы различные природные воды Исландии, в том числе гидротермы и воды глубоких скважин. На основе интерпретации концентраций дейтерия в горячих и грунтовых водах, а также в атмосферных осадках было выявлено, что вода из скважин и гейзера вблизи Рейкьявика формируется из вод ледника, расположенного на значительном расстоянии к северу от этих водопунктов. Такие же выводы были сделаны Грейгом, измерявшим содержания D и O¹⁸ в горячих источниках и поверхностных водах в районе электростанции. По изотопным данным было также установлено, что области питания термальных и холодных источников — разные. Самое низкое содержание дейтерия было отмечено в двух скважинах

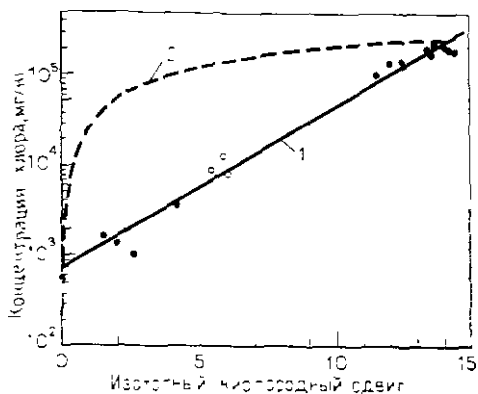


Рис. 35. Соотношения между концентрацией хлора и величиной изотопного кислородного сдвига ($\delta - \delta_0$, $\delta_0 = -11\text{‰}$) в термальных рассолах оз. Солтон-Си [199].
1 — выщелачивание солей поверхностными водами; 2 — смешивание поверхностных и гипотетических «глубинных» вод

в Лангаланде — 0,0139, и 0,0139, ат. %. Довольно высокие содержания дейтерия, найденные в некоторых скважинах (до 0,0156, ат. %), объяснялись проникновением в горячие воды океанической воды.

Результаты исследований, полученные для того же района Б. Арнасоном [171], дают основание считать, что за время прохождения термальных вод от области питания до места выходов в них не происходит изменения содержания дейтерия. Также найдено, что содержания дейтерия в горячих источниках значительно отличаются от его концентраций в атмосферных осадках в районе нахождения этих источников. Исследователями сделан вывод, что термальные воды юго-западной Исландии получают питание из района, находящегося на расстоянии более 50 км от места их выхода на поверхность.

Генетические возможности изотопного анализа вод гидротерм были хорошо подчеркнуты Г. Крейгом [199] при исследовании термальных рассолов, полученных в процессе бурения скважин в районе озера Солтон-Си в Калифорнии. Температура этих высокоминерализованных (332 г/кг) рассолов, определенная экстраполяцией для забоя 1400-метровой скважины, была 340°C . При вскрытии рассолов первой из глубоких скважин этого района Уайт и др. [369] предположили, что были вскрыты рудоносные магматические флюиды (т. е. «ювенильные» воды).

Г. Крейгом были определены содержания D и O^{18} в этих рассолах и в других поверхностных и подземных водах той же территории. Полученные изотопные отношения (см. рис. 13) являются ярким примером наблюдаемого в природе процесса изотопного кислородного сдвига. В данном случае при постоянном содержании дейтерия, равном его содержанию в местных метеорных водах, как это обычно бывает в областях развития гидротерм, концентрация O^{18} увеличивается параллельно не только температуре, но и солености вод. Этому факту может быть дано двойное объяснение. Во-первых, такая картина может возникнуть при параллельном переходе O^{18} и хлора в воды в результате взаимодействия поверхностных вод с водовмещающими породами и, во-вторых, в результате смешивания глубинных вод (т. е. гипотетического рудоносного флюида) с проникающими вглубь поверхностными водами. Г. Крейгом построены кривые как для первого, так и для второго из указанных случаев. Эти кривые приведены на рис. 35. Однако фактические данные, нанесенные на график, с полной определенностью указывают на правомочность только первого случая. Следовательно, формирование рассолов в данном случае связано с растворением местными поверхностными водами солей водовмещающих пород. Крейг в примечании к своей работе [199] отметил, что после ознакомления с ее результатами Уайт согласился признать, что его «рудоносный флюид» имеет метеорное происхождение.

Полученные результаты не противоречат выводу С. П. Смирнова [119] о том, что минеральная составляющая рассолов, исследованных Уайтом с со-

авторам и Крейгом, генетически неразрывно связана с породами солеродного бассейна, находящимися в условиях высоких температур и повышенных давлений. Крейг также указывает, что поверхностные рассолы озера Солтон-Си по составу воды — растворителя значительно отличаются от местных метеорных вод и от термальных подземных рассолов и генетически однотипны с водами оз. Мид, будучи, однако, в большей степени подвергнуты испарительной концентрации (см. рис. 35).

Один из интересных геотермальных районов Земли находится на островах Новой Зеландии. Изучению изотопного состава гидротерм этого района посвящено ряд работ [172, 246]. С. Банвелл [172] сообщает о содержании D и O^{18} в термальных водах района Вайракей, находящегося в северо-западной части Северного острова. Относительные концентрации дейтерия для различных его источников изменяются от 0 до -5.5% , а для кислорода-18 от $-5,0$ до $+4.5\%$. Наиболее крупным поверхностным водоемом этого района является озеро Таупо, для которого δD составляет $-3,0\%$, а δO^{18} имеет значение $-5,2\%$. Автор, ссылаясь на более ранние исследования для этого района, выполненные Крейгом с соавторами, заключает, что все воды горячих источников для данного региона питаются местными поверхностными водами.

У. Гиггенбах [246] исследовал изотопный состав гидротерм Бродлендского геотермального поля Новой Зеландии. Он также подтвердил, что термальные воды изученного района имеют метеорное происхождение. Было найдено, что в водах скважины, имеющих температуру до $170 - 235^\circ C$, относительное содержание дейтерия колеблется от $-4,18$ до $-3,3\%$, а содержание кислорода-18 от $-4,4$ до $-3,6\%$. Водяной пар имеет δD и δO^{18} от $-4,52$ до $-3,87\%$ и от $-7,0$ до $-6,0\%$ соответственно. Разница в изотопном составе воды и пара соответствовала равновесным условиям между двумя фазами при данной температуре.

Во ВСЕГИНГЕО проведены исследования изотопного состава гидротерм в трех районах: в долине реки Паратунки, в кальдере Узон и на острове Кунашир. Содержания дейтерия и кислорода-18 для вод всех трех районов изменяются параллельно (если эти районы рассматривать в целом): меньшим концентрациям дейтерия соответствуют и меньшие концентрации кислорода-18. При этом каждый из рассматриваемых районов обладает индивидуальными особенностями в распределении изотопов.

Самыми высокими концентрациями D и O^{18} характеризуются гидротермы острова Кунашир. Здесь концентрации дейтерия, изменяющиеся от $-8,04$ до $-3,29\%$, в принципе не отличаются от содержания дейтерия в водах ряда седиментационных бассейнов. Объяснить это можно двумя причинами. Первая и, очевидно, главная связана с тем, что атмосферные осадки, выпадающие на острове, конденсируются из испаряющейся морской воды. Вторая причина лежит в проявлении широтного эффекта.

Содержания дейтерия в гидротермах долины р. Паратунки изменяются от $-12,34$ до $-10,57\%$, а в гидротермах кальдеры Узон — от $-10,89$ до $-6,84\%$. Наблюдаемую разницу в изотопном составе вод для этих двух районов, очевидно, можно объяснить питанием первой системы поверхностными водами с более высоких отметок.

Относительно высокое содержание кислорода-18 в гидротермах острова Кунашир, δO^{18} для которых изменяется от $-11,19$ до $-4,16\%$, предположительно объясняется его океанической природой, а не результатом кислородного сдвига, величина которого незначительна. Концентрации O^{18} в гидротермах долины р. Паратунки, изменяющиеся от $-16,9$ до $-12,6\%$, и кальдеры Узон,

колеблющиеся от $-13,39$ до $-5,22\text{‰}$, являются результатом как первоначального изотопного состава метеорных вод, питающих гидротермы, так и частично наличием кислородного обмена между водой и породами. По эффекту изотопного сдвига можно сделать вывод о том, что при формировании гидротерм минимальная глубина циркуляции вод наблюдается на острове Кунашир, большая — в долине р. Паратунки и максимальная для кальдеры Узон.

Термальные воды Курило-Камчатской вулканической области исследовались Е. А. Басковым и В. Е. Ветштейном [60, 95], которые нашли, что для этого района δO^{18} изменяется от $-12,9$ до $+3,4\text{‰}$. При этом максимальные из найденных значений соответствовали конденсату фумарольных газов. Относительные содержания дейтерия составляли для Курильских островов от $-5,1$ до $-8,8\%$, а для Камчатки — до $-11,3\%$.

Наряду с рассмотрением отдельных вопросов, связанных с установлением генезиса подземных вод и условий их формирования, многие исследователи задавались также целью оценки общих изотопных критериев «ювенильности» подземных вод.

Юри считал (по книге Ранкамы [110]), что гравитационное поле Земли является недостаточно сильным для «закрепления» за ней водорода, и наша планета постепенно теряет водород в результате процесса его диссипации в межпланетное пространство. Но при этом, в силу разницы в атомных весах стабильных изотопов водорода, протий, естественно, улетучивается быстрее более тяжелого дейтерия.

По мнению Ранкамы, в связи с этим процессом в течение геологического времени должно происходить накопление дейтерия в атмосфере и в поверхностных водах. Ссылаясь на Хартека и Зюсса, он считает, что «ювенильная» вода вообще будет иметь меньше дейтерия, чем вадозная, несмотря на то что различные механизмы разделения изотопов и разбавления вод магматического генезиса грунтовыми могут сделать действительное положение дела довольно сложным.

Исходя из логических построений, можно полагать, что водород воды, связанный с магматической деятельностью Земли, должен в принципе отражать состав того водорода, который присутствовал при конечных стадиях формирования земной коры. Видимо, изотопный состав воды должен был также зафиксировать и отдельные стадии формирования осадочного чехла Земли. В связи с этим было бы интересно исследовать содержание дейтерия в маточных, запечатанных рассолах и в кристаллизационной воде минералов, например гипса, по разрезу осадочной оболочки Земли, охватывающей период в сотни миллионов лет.

Мнения ученых о содержании дейтерия в «ювенильной» воде расходятся. И. Фридман [236], Д. Годфри [247] и Г. Феррара [232] считают, что содержание дейтерия в «ювенильных» водах должно быть ниже, чем в поверхностных водах. Х. Кобаякава [270] полагает, что «ювенильные» воды должны быть обогащенными дейтерием. Д. Годфри дает также и абсолютную величину (очевидно, среднюю) содержания дейтерия, полученную на основе интерпретации данных об изотопном составе воды в магматогенных минералах, равную приблизительно $0,0141$ ат. % (на $8,1\%$ легче, чем океанические воды, где содержание дейтерия автор принимает равным $0,0154$ ат. %).

Более широкий диапазон возможного изменения дейтерия в ювенильных водах от $-2,5$ до $-4,6\%$ относительно СМОВ (т. е. от $0,0138$ до $0,0154$ ат. %) приводит Г. Феррара с соавторами [218], ссылаясь при этом на Крейга, который считает, что хотя изотопный состав «ювенильных» вод неизвестен, но в ка-

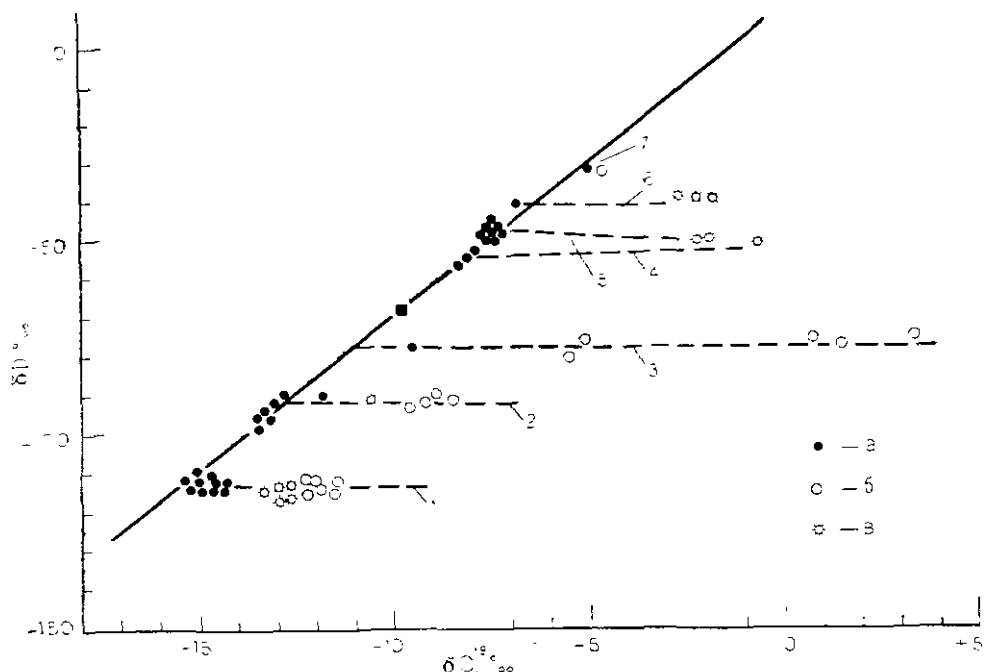


Рис. 36. Изотопные вариации для вод близких к нейтральным и для пара ряда геотермальных районов [203]. 1 — Стилбоут-Спрингс (США); 2 — Лассенский национальный парк (США); 3 — Солтон-Спрингс (США); 4 — Гейзера (Исландия); 5 — Гейзеры (США); 6 — Гардерелло (Италия); 7 — Вайракей (Новая Зеландия); а — местные метеорные воды; б — геотермальная вода; в — геотермальный пар при высокой температуре и давлении

кой-то мере он может быть определен на основании разумных предположений. Указанная величина основана на пределах колебаний содержания дейтерия в минералах.

Г. Крейгом [203] проведен сравнительный анализ изотопного состава воды и пара основных геотермальных районов мира. На рис. 36 приведены изотопные данные наиболее известных геотермальных районов, которые представляют только вулканический водяной пар и характерные нейтральные или слегка щелочные горячие источники с pH 5—9. Для этих вод и пара содержание дейтерия соответствует его содержанию в местных метеорных водах. Концентрации O^{18} показывают характерное обогащение, которое автор относит за счет кислородного сдвига. Пределы изменения O^{18} относительно метеорных вод составляют от нуля для источников Новой Зеландии до 14‰ для района Солтон-Спрингс. Последнее значение является наиболее высоким из всех зарегистрированных для кислородного сдвига в гидротермах. В случае, представленном на рис. 36, для пара и хлоридных вод характер взаимосвязи изотопных отношений кислорода и водорода одинаков. Такая картина наблюдается лишь для пара высокого давления и высокой температуры. Крейг показывает, что наблюдаемый кислородный сдвиг для пара и воды может быть объяснен как результат кислородного обмена между метеорной водой и породами в процессе движения воды. Что касается «ювенильной» воды, то в представленных районах, по мнению Крейга, она не зафиксирована и значение ее содержания лежит за пределами чувствительности изотопных исследований.

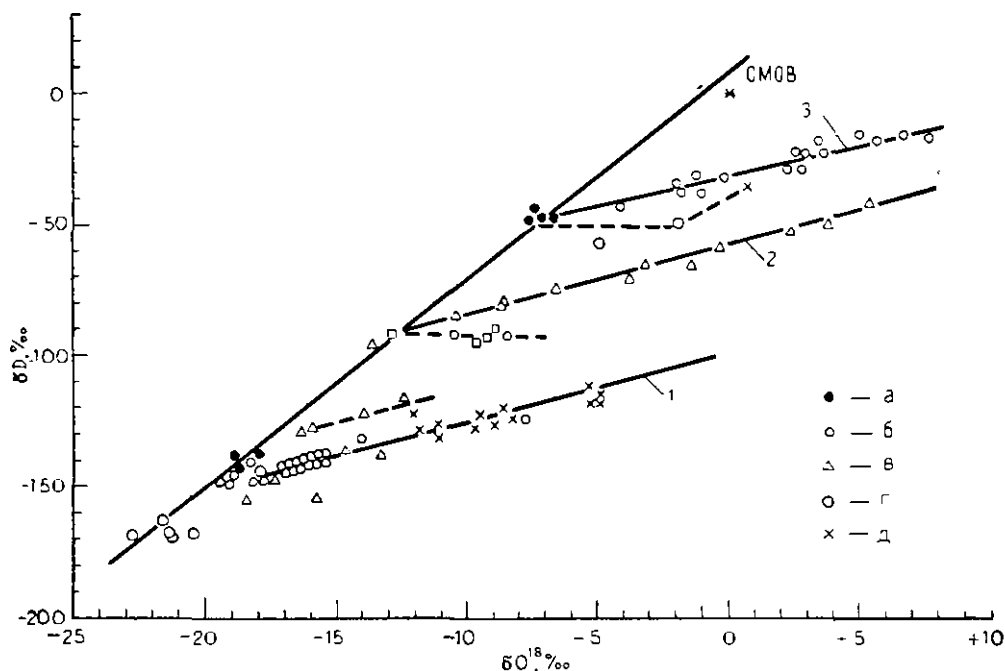


Рис. 37. Изотопные вариации для кислых, щелочных и нейтральных геотермальных вод и для пара ряда геотермальных районов США [203].

1 — Йеллоустонский парк; 2 — Лассенский парк; 3 — Гейзеры; α — местные метеорные воды, β — кислые геотермальные воды р-на Гейзеров; γ — кислые геотермальные воды Лассенского национального парка; δ — геотермальный пар; θ — кислые геотермальные воды Йеллоустонского парка

На рис. 37 показаны изотопные соотношения для нейтральных, щелочных и кислых вод двух прежних районов и дополнительно для Йеллоустонского парка. Для кислых вод обращает внимание тот факт, что прямые с опытными данными для отдельных районов исследования не сходятся в одну точку, соответствующую изотопному составу «ювенильных» вод. Эти прямые идут почти параллельно друг друга, отражая процесс испарения при 70 — 90° С. Наклон прямых, отражающих соотношение D и O¹⁸, свидетельствует об отсутствии изотопного равновесия при испарении и о влиянии кинетики процесса. Указанные эффекты были получены Крейгом в лабораторных условиях при испарении метеорной воды района источников и в отдельных опытах при добавлении некоторого количества хлоридной воды и пара.

В рассмотренных геотермальных районах Крейг выделяет по изотопному составу два типа пара. Во всех районах пар показывает наличие кислородного сдвига без какого-либо существенного сдвига по дейтерию относительно метеорных вод. Обогащение пара кислородом-18 колеблется от 3⁰/₃₀ до нуля для района Вайракей (Новая Зеландия), где из-за небольшого времени циркуляции воды сдвиг не наблюдается вовсе. Другой тип пара обнаружен для Йеллоустонского парка и источников Стимбоут, где наблюдается глубокая циркуляция воды и пар находится в изотопном равновесии с термальными водами. Исследованные образцы этого района показывают, что их изотопный состав соответствует изотопному равновесию системы пар—жидкость при соответствующей температуре.

Таким образом, по результатам изучения изотопного состава подземных вод геотермальных областей различных районов мира, таких, как Лардерелло (Италия), Вайракей (Новая Зеландия), Гекла (Исландия), Карупано (Венесуэла), Йеллоустонский и Лассенский национальные парки, Стимбоут-Спринг, Солтон-Си (США), Курило-Камчатский регион (СССР) и другие, найдено, что в составе термальных вод метеорные воды доминируют над «ювенильными». Этот вывод можно выразить и следующим образом. Если бы термальные воды содержали существенную долю «ювенильной» воды, то разницы в их изотопном составе не наблюдалось бы, а их состав был бы независимым от географического положения исследуемых вод. В данном же случае различия в изотопном составе исследованных термальных вод и, более того, количественное соответствие поверхностным водам того же местоположения говорят о тесной генетической связи термальных вод с метеорными. Составляющая же «ювенильной» воды, в случае ее наличия, по предположению упомянутых выше авторов не должна превышать 5%.

В целом, по-видимому, изотопный состав термальных подземных вод практически в любом случае будет соответствовать изотопному составу поверхностных вод с учетом изменения содержания O^{18} под действием обменных реакций с породами и лишь незначительно может изменяться под действием неглубоко залегающих молодых интрузивных тел за счет привноса «ювенильной» составляющей.

В заключение необходимо отметить, что предполагаемый диапазон изменения концентраций дейтерия для «ювенильных» вод должен быть сужен до его содержания только в базальтах. Кроме того, видимо, изотопный состав термальных вод является менее надежным критерием выделения «ювенильного» компонента, чем, например, дифференцирование по изотопному составу вод морского и метеорного происхождения.

Изотопный состав жидких включений магматических пород и минералов

Говоря о водах, связанных в той или иной мере с магматической деятельностью Земли, естественно, нельзя ограничиться рассмотрением только гравитационных вод. Изотопный состав воды, заключенной в магматических породах и в минералах в виде включений, должен нести информацию об условиях формирования этих пород и воды. Изучение этого типа вод может также дать сведения о рудообразующих флюидах или источнике минерализации растворов [310], что может быть использовано для прогнозирования рудных месторождений.

И. Фридман и Р. Смит [239], исследуя содержание дейтерия в вулканических породах, нашли, что в обсидианах из пяти различных географических районов δD изменяется от $-8,0$ до $-15,0\%$. При этом связь найденных концентраций с местными метеорными водами не была установлена, в то время как в сопутствующих перлитах такая зависимость найдена. В связи с этим было признано, что последние являются вторичными образованиями. При исследовании биотитов и роговой обманки в риолитовых лавах (штат Нью-Мексико, США) теми же авторами [350] найдено, что относительное содержание дейтерия в 11 исследованных образцах изменяется от $-3,3$ до $-14,7\%$. При этом отмечено, что прослеживается обратная зависимость между весовым содержанием воды в образце и содержанием в нем дейтерия. Аналогичная

СОДЕРЖАНИЕ ДЕЙТЕРИЯ И КИСЛОРОДА-18 В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

Порода	Уплотнение, γ			D, ат %	O ¹⁸ , ат %
	общее	за счет D	за счет O ¹⁸		
Тальково-хлоритовая (Сегозерское месторождение в Карелии)	+10,6	-1,2	+11,8	0,01399	0,2118
Тальково-хлоритовый сланец (р. Ингулец)	+10,7	-2,9	+13,6	0,01231	0,2137

* Пересчитано в абсолютные содержания по кривым Ингерсона [63].

зависимость получена авторами в лабораторных условиях при нагревании биотита до 700° С. На основании этого сделан вывод, что содержание дейтерия в исследованных образцах отражает историю остывания риолитового стекла, в процессе которого металлическое железо вступало в реакцию с водой и окислялось, а преимущественно легкий водород терялся. В результате, чем меньше оставалось воды в стекле, тем больше она оказывалась обогащенной дейтерием.

При исследовании различных вулканических пород и минералов Кокубу с соавторами [271] нашли, что относительное содержание дейтерия в них изменяется от -2,5 до -16,0%. При этом никакой корреляции между содержанием воды и концентрацией дейтерия найдено не было. Темп же авторами было проанализировано несколько проб жидких включений в базальтах с Японских островов, для которых δD изменялось от -3,3 до 6,0%. Авторы, основываясь на ранее выполненных химических анализах других исследователей, заключили, что эти жидкие включения представляют «ювенильную» воду. Одновременно в анализируемых образцах было определено и содержание O¹⁸. Позднее Крейгом [203] было показано, что по содержанию D и O¹⁸ найденная «ювенильная» вода ложится на прямую, связывающую D и O¹⁸ для атмосферных осадков и является не чем иным, как местной дождевой водой.

По данным Д. Годфри [247], относительное содержание дейтерия в исследованных им амфиболах (35 образцов) биотитах (36 образцов) и хлоритах (8 образцов) различных районов США колеблется от -20,3 до -7,6%.

Следует отметить, что еще задолго до масс-спектрометрических измерений изотопов воды в минералах В. И. Вернадский, А. П. Виноградов и Р. В. Тейс [23] определили содержание дейтерия и кислорода-18 в воде двух образцов метаморфических пород магматического происхождения, используя метод, основанный на измерении плотности воды и показателя преломления (табл. 26).

Таким образом, оказалось, что «утяжеление» воды пород в полной мере зависит только от содержания тяжелого кислорода, в то время как дейтерием она обеднена. Эти данные 40-х годов находятся в полном соответствии с выводами, сделанными позднее другими исследователями о повышенном содержании O¹⁸ в водах, связанных в той или иной мере с магматической деятельностью Земли.

Авторами измерено содержание дейтерия в двух образцах перлита из Кечелдагского месторождения, расположенного в центральной части Малого Кавказа. Вода из образцов извлекалась при двух температурах: до 600° С (обжиг первой стадии с получением «перлитовой воды») и в пределах 600—1000° С

СОДЕРЖАНИЕ ДЕЙТЕРИЯ И КИСЛОРОДА-18 В НЕКОТОРЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ ИЗ НИЖНЕЙ ЧАСТИ ЗЕМНОЙ КОРЫ [326]

Породы и минералы	$\delta D, \%$	$\delta O^{18}, \text{‰}$
Силикатная фаза ультраосновных пород (перидотит, дуэит)		$+6 \div +5,3$
Роговая обманка, милонит (о-в Св. Павла)	$-3,3 \div -4,0$	$+6,6 \div +5,4$
Серпентинитовый перидотит (о-в Св. Павла)	$-3,9$	$+6,3$
Кимберлит кальцитовый (Канада)	$-4,3 \div -9,2$	$+8,8 \div +5,9$
Кимберлит (США, Канада, Индия, Южная Африка, Австралия)	$-4,3 \div -9,2$	$+8,8 \div +5,9$
Слюда из перидотитов (США, Южная Африка)	$-5,3 \div -6,5$	$+7,2 \div -6,3$

(обжиг второй стадии с получением «обсидиановой воды»). Концентрации дейтерия в указанных образцах оказались равными $0,0145_2$ ат. % ($\delta D = -8,25\%$) и $0,0144_2$ ат. % ($\delta D = -8,85\%$), что согласуется с данными других исследователей для этого типа пород.

Интересные исследования по определению химического состава и содержания дейтерия в первичных жидких включениях руды и жилы свинцово-цинкового и флюоритового месторождений верховья Миссисипи и Кейв-ин-Рок (США) выполнены У. Холлом и И. Фридманом [255]. Было найдено, что в жидких включениях различных минералов (белый, желтый и голубой флюорит, кварц, кальцит, барит и др.) флюоритового месторождения Кейв-ин-Рок относительные концентрации дейтерия изменяются от $-6,46$ до $-3,29\%$. Древние седиментационные воды этого района имеют значения δD от $-3,17$ до $-2,66\%$ и в одном случае оно равно $-14,75\%$. При этом обнаружена следующая закономерность: жидкие включения более ранних минералов имеют более высокое содержание солей и более высокие концентрации дейтерия, поздние же минералы содержат пониженные концентрации как солей, так и дейтерия. Аналогичная картина наблюдается для жидких включений минералов (кальцит, галенит, сфалерит и др.) свинцово-цинкового месторождения верховья Миссисипи. Здесь значение δD изменяется от $-10,1$ для минералов позднего и до $-2,54\%$ для минералов раннего образования.

При изучении изотопного состава водорода и кислорода жидких включений и минералов перед исследователями постоянно стоит задача — получить данные об изотопных соотношениях «ювенильной» воды. Они пытаются найти также образцы пород, которые не имели контакта с океаническими и метеорными водами. Обычно ищутся наиболее древние выходы пород на континентах. Одной из таких интересных попыток обнаружить изотопный состав «ювенильных» вод были исследования С. Шеппарда и С. Эпштейна [326]. Ими измерены изотопные соотношения водорода и кислорода для 16 образцов флогопитов, полученных из 11 интрузивных выходов на территории США, Канады, Южной Африки, Индии и Австралии, имеющих возраст от 90 до 1140 млн. лет и относящихся, по определению авторов, к породам верхней мантии или нижней части земной коры (табл. 27).

Авторы отмечают, что изотопный состав ряда образцов на протяжении истории существования пород, очевидно, все же подвергался некоторым изменениям за счет возможного контакта с метеорными и океаническими водами. Содержание воды в образцах колебалось от 2,67 до 4,96 вес. %. В связи с этим

СОДЕРЖАНИЕ ДЕЙТЕРИЯ И КИСЛОРОДА-18 В УЛЬТРАОСНОВНЫХ,
ОСНОВНЫХ И КИСЛЫХ ПОРОДАХ

Породы	δD , ‰	δO^{18} , ‰
Ультраосновные (дунит, перидотит)	$-7,0 \div -3,3$	$+4,0 \div +6,3$
Основные (базальт, габбро)	$-9,2 \div -5,8$	$+6,0 \div +7,0$
Кислые (гранит, граводиорит)	$-15,5 \div -5,8$	$+7,0 \div +12,0$

они приходят к выводу о том, что изотопное отношение водорода для «ювенильной» воды может быть оценено величиной $-4,8 \pm 2,0\%$ относительно СМОВ.

По содержанию кислорода-18 в древних породах и минералах имеется много исследований. Среди них следует отметить работы А. П. Виноградова и Е. И. Донцовой с соавторами [99, 362], С. Эпштейна и Г. Тейлора [270, 341, 342] и др. В табл. 28 приведены пределы изменения содержания дейтерия и кислорода в ультраосновных, основных и кислых породах и минералах по данным исследований различных авторов.

В заключение отметим, что изучение изотопного состава воды в древних породах и минералах представляет исключительный интерес для понимания истории самой воды и для определения условий образования пород. Дальнейшие исследования в этом направлении позволят накопить новые факты и, бесспорно, помогут в решении многих важных научных и практических задач.

Глава III

Космогенные радиоактивные изотопы в природных водах

В атмосферу Земли поступает непрерывный поток заряженных частиц — протонов и ядер различных элементов космического происхождения. В результате их взаимодействия с атомными ядрами элементов, входящих в состав атмосферы, образуется большое разнообразие радиоактивных изотопов, называемых космогенными. Вместе с воздушными массами космогенные радиоактивные изотопы распространяются в пределах всей газовой оболочки Земли. Смешиваясь с атмосферной влагой, часть из них выпадает с осадками на поверхность Земли, где в составе поверхностных вод, почвенно-грунтовой влаги и подземных потоков они участвуют в природном кругообороте, часть в результате обмена на поверхности водных резервуаров попадает непосредственно в воды океанов и внутриконтинентальных водоемов. Наконец, существенную и активную роль в процессах обмена для некоторых космогенных изотопов играет биосфера Земли.

Другим источником поступления космогенных изотопов являются постоянно выпадающие на земную поверхность космическая пыль и метеориты. Последние, будучи в космическом пространстве, подвергаются непрерывному облучению космическими лучами. Ядерные реакции, которые при этом происходят, ведут к образованию многих радиоактивных изотопов.

Основная роль при образовании космогенных радиоактивных изотопов принадлежит космическому излучению. Понимание природы космических лучей, а также процессов, происходящих при их взаимодействии с внешней геосферой, сыграло немаловажную роль в развитии наук о Земле. В частности, решение многих гидрологических и гидрогеологических задач, связанных с динамикой природных вод, их генезисом и возрастом, стало возможным в результате изучения распределения в гидросфере космогенных радиоактивных изотопов, т. е. изотопов, генерируемых космическими лучами.

Различают космические лучи солнечного и галактического происхождения. Образование потока ядерных частиц солнечного происхождения связано с термоядерными процессами, протекающими в недрах Солнца. Происхождение космического излучения, проникающего в земную атмосферу из нашей Галактики и из метagalacticкого пространства, до сих пор проблематично.

В практике исследования космических лучей известны случаи регистрации частиц галактического происхождения с энергией в 10^{19} — 10^{20} эВ. Представление о спектре космических лучей с энергией, большей E дает рис. 38.

В состав космических лучей входит около 90% протонов, около 9% ядер гелия (α -частиц) и около 1% приходится на долю всех остальных ядер. В табл. 29 приведены относительные распространенности ядер в Солнечной системе, в космическом пространстве и в космических лучах [367].

В области изучения состава первичных космических лучей, за исключением водорода и гелия, сделано мало. Расчеты, выполненные для оценки относительной распространенности изотопов углерода, показывают, что для первичных космических

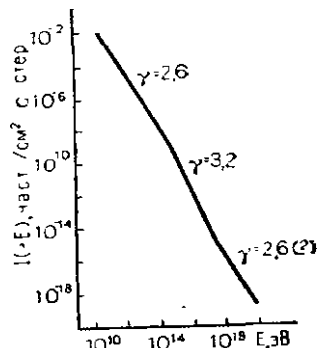


Рис. 38. Энергетический спектр первичных космических лучей

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ЯДЕР В СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЕ, КОСМИЧЕСКОМ ПРОСТРАНСТВЕ И ПЕРВИЧНЫХ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧАХ ОТНОСИТЕЛЬНО УГЛЕРОДА [367]

Элемент	Солнечная система	Космическое пространство	Первичные космические лучи	Элемент	Солнечная система	Космическое пространство	Первичные космические лучи
He	?	400	38	Al	0,004	0,005	0,03
Li	$\ll 0,001$	$\ll 0,001$	0,27	Si	0,063	0,13	0,11
Be	$\ll 0,001$	$\ll 0,001$	0,19	P	—	0,002	0,01
B	$\ll 0,001$	$\ll 0,001$	0,43	$16 \leq Z \leq 19$	0,050	0,02	0,02—0,05
C	1,0	1,0	1,0	Ca	—	$\ll 0,001$	0,026
N	0,16	0,27	0,46	Ti	—	0,006	0,017
O	1,7	2,3	0,61	Cr	—	0,06	0,030
F	$\ll 0,001$	$\ll 0,001$	0,09	Fe	—	0,06	0,080
Ne	?	0,80	0,18	Ni	—	0,008	0,015
Na	0,004	0,006	0,08	$Z > 20$	—	$< 0,001$	0,01
Mg	0,005	0,12	0,15	$Z \geq 30$	—	$\sim 0,001$	$< 0,004$

лучей $C^{13}, C^{12} \approx 1$. При измерении этого отношения с помощью фотоэмульсий также получено значение, близкое к единице.

Достаточно надежные измерения содержания дейтерия в первичных космических лучах отсутствуют. Измерения в верхних слоях атмосферы (для глубины атмосферы в 2—4 г/см²) дают значение $H^2/H^1 = 0,05 - 0,12$. Большое расхождение объясняется тем, что измерения проведены для разных интервалов энергий частиц и на разных широтах. Однако в целом эти данные не противостоят результатам, полученным с помощью спутника ($H^2/H^1 \leq 0,06$ или $\epsilon = 25 - 80$ МэВ/нукл.), где эффекты земного магнетизма и атмосферы исключены.

Отношение распространенности дейтерия к распространенности протонов во Вселенной порядка $1,4 \cdot 10^{-4}$ [367], причем малую распространенность дейтерия объясняют его распадом. В атмосфере Солнца, согласно спектроскопическим исследованиям, отношение H^2/H^1 также мало и составляет $4 \cdot 10^{-5}$ [269]. И только в атмосфере магнитных звезд оно увеличивается до 10^{-2} . Отношение распространенности $H^3/H^1 = 10^{-5\rho}$, где ρ (част./см³) — средняя плотность вещества, через которое прошли космические лучи [329].

При изучении изотопного состава гелия в космических лучах [170] получено отношение: $He^3/(He^3 + He^4) = 0,20 - 0,30$ для интервала энергий $\epsilon = 160 - 360$ МэВ/нукл. Попытки измерить это отношение для более высоких энергий положительного результата не дали.

Кроме корпускулярного излучения, состоящего из нуклонов, α -частиц и ядер различных элементов и их изотопов, в первичных космических лучах присутствуют γ -кванты, нейтрино, а также электроны и позитроны. Источниками γ -квантов и нейтрино в первичных космических лучах могут быть сверхновые звезды.

Первичные космические лучи взаимодействуют с магнитным полем Земли, что приводит к вариации их интенсивности в зависимости от геомагнитной широты. Все имеющиеся данные о геомагнитных эффектах космических лучей хорошо увязываются с представлением о первоначально изотропном потоке заряженных частиц, приходящих из мирового пространства и отклоняемых магнитным полем Земли. Анализ влияния магнитного поля Земли на движение

заряженных частиц указывает на существование разрешенных и запрещенных направлений прихода космических частиц в данную точку земной поверхности.

Наличие магнитного поля Земли приводит к тому, что интенсивность I космического излучения меняется с широтой (рис. 39). Это явление называется широтным эффектом и количественно выражается отношением $[I(90^\circ) - I(0^\circ)] / I(90^\circ)$. Установлено, что интенсивность космического излучения в окрестностях Земли изменяется во времени. Известны четыре вида вариаций космических лучей во времени [233]:

1) вариации, связанные с 11-летним циклом солнечной активности. При этом с увеличением потока солнечных частиц интенсивность галактического излучения падает;

2) гелиоцентрическое изменение потока галактических лучей, радиальный градиент которого в пределах $1,0-1,5$ астрономических единиц ($1 \text{ а. е.} \approx 1,5 \cdot 10^8 \text{ км}$) составляет $+9,6\%$ на 1 а. е. ;

3) вековые вариации излучения, обнаруженные по изменению содержания C^{14} в атмосфере в различные века. Они установлены по изменению содержания C^{14} в годичных кольцах деревьев разного возраста;

4) спорадические потоки ядерных частиц низкой энергии, выбрасываемые при солнечных вспышках.

Интенсивность потока протонов с энергией $>10 \text{ МэВ}$ солнечного происхождения в приземном регионе для типичного солнечного цикла оценивается в среднем величиной $100 \text{ пр/см}^2 \cdot \text{с}$ (относительно поверхности Земли) [274]. Эта величина определена по экспериментальным данным скорости образования Al^{26} за последний период времени, равный 10^5 лет. Интенсивность галактического потока протонов оценивается на порядок ниже солнечного, т. е. величиной $10 \text{ пр/см}^2 \cdot \text{с}$. При этом если энергия солнечных протонов составляет в основном несколько десятков мегаэлектронвольт, то протоны галактического происхождения имеют в среднем энергию на два порядка выше. Интенсивность потока α -частиц как солнечного, так и галактического происхождения оценивается на порядок ниже интенсивности протонного излучения. Скорость ядерных частиц солнечного происхождения у земной орбиты около 300 км/сек .

Состав и равновесные количества космогенных изотопов во внешних оболочках Земли

При взаимодействии высокоэнергетичных космических лучей с элементами атмосферы большая часть их энергии поглощается и рассеивается в атмосфере Земли. При этом образуется вторичное, менее энергетичное излучение, состоящее из нуклонов различных энергий, мезонов, γ -квантов, электронов, позитронов и других частиц. Основную часть вторичного излучения составляют менее энергетичные протоны и нейтроны, которые и являются главными участниками ядерных реакций, приводящих к образованию космогенных радиоактивных

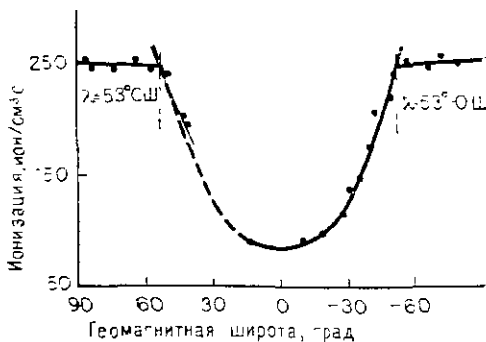


Рис. 39. Широтный эффект космических лучей на глубине атмосферы 50 г/см^2

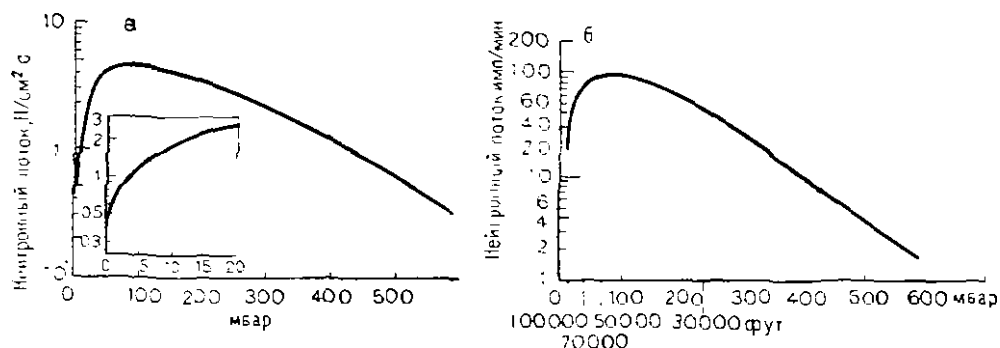


Рис. 40. Зависимость изменения интегрального потока нейтронов от высоты в интервалах 0—800 мбар: а — с энергией до 20 МэВ для района Сицилии [345]; б — тепловых нейтронов для района Принстона, США [280]

изотопов в атмосфере Земли. Порог таких реакций находится в пределах 10—40 МэВ.

Распределение вторичных нейтронов и протонов в атмосфере изменяется по широте и высоте. На рис. 40, а приведены экспериментальные данные распределения потока нейтронов с энергией до 20 МэВ, полученные в 1966 г. во время эксперимента в районе Сицилии в период спокойного Солнца [345]. Аналогичный характер распределения потока тепловых нейтронов был получен экспериментально С. Корфом [280] с помощью счетчика тепловых нейтронов для района Принстона (США). Данные этих измерений приведены на рис. 40, б. Из рисунка видно, что интегральный поток нейтронов с высотой сначала возрастает, а затем падает из-за уменьшения плотности атмосферы и убегания нейтронов из ее верхних слоев. При перемещении в широтном направлении от экватора к полюсам плотность нейтронного потока возрастает. На рис. 41 приведены экспериментальные данные изменений нейтронного потока в зависимости от широты на высоте 1000 м, полученные Д. Симпсоном [280].

Образование космогенных изотопов в коре Земли под действием космических лучей мало эффективно даже во внешних ее слоях. Ядерные превращения здесь обусловлены главным образом прониканием первичных нуклонов высоких энергий, тепловых нейтронов и $\bar{\mu}$ -мезонов, причем доминирующая компонента меняется с глубиной. На глубине нескольких метров основную часть ядерных превращений вызывают быстрые $\bar{\mu}$ -мезоны, а на глубинах, где давление более 400 кг/см^2 — нейтрино как первичного, так и вторичного происхождения [272].

По данным Жала и Петерса [272], уже на глубине, соответствующей давлению более $0,7 \text{ кг/см}^2$, основная часть ядерных превращений обусловлена $\bar{\mu}$ -мезонами, причем $\sim 10\%$ их вызвано захватом отрицательных мезонов.

Подавляющая часть космогенных радиоактивных изотопов образуется в атмосфере. Основными составляющими элементами атмосферного воздуха являются: азот (78,09%), кислород (20,95%), аргон (0,93%), углекислый газ (0,03%), неон ($1,8 \cdot 10^{-3}\%$) и др. При взаимодействии космического излучения с элементами атмосферы ядерные реакции протекают в основном на ядрах азота, кислорода и аргона, которые и вносят главный вклад в образование космогенных радиоактивных изотопов. При этом наиболее характерны ядерные реакции типа (n, p) , $(n, 2n)$, (n, α) , (n, γ) , (p, n) , $(p, 2n)$, (p, pn) , $(p, 2p)$ и др.

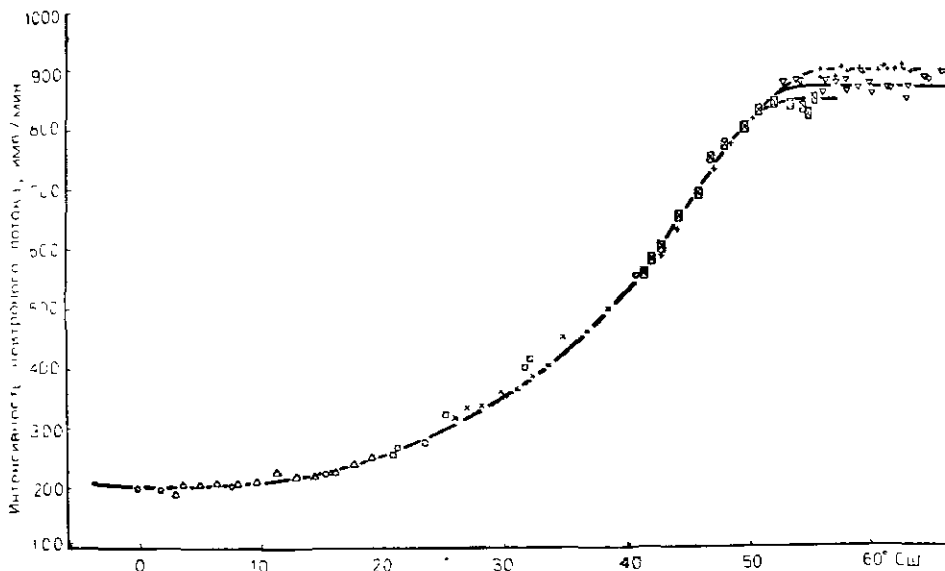


Рис. 41. Широтное распределение потока нейтронов на высоте 1000 м для Северо-Американского континента [280]

Изотопы космогенного происхождения, представляющие интерес для изучения процессов движения воды в гидросфере и для гидрохронологии следующие: H^3 , He^3 (стабильный), Be^7 , Be^{10} , C^{14} , Na^{22} , Na^{24} , Mg^{28} , Si^{32} , P^{32} , P^{33} , S^{33} , Cl^{36} , Ar^{37} , Ar^{39} , Kr^{81} .

При облучении космической пыли, выпадающей на земную поверхность в количестве около 10^6 т в год, образуются такие наиболее важные радиоактивные изотопы, как B^{10} , C^{14} , Na^{22} , Al^{26} , Cl^{36} , Ar^{39} , Mn^{53} , Ni^{59} и др.

Скорость образования космогенных изотопов значительно изменяется с высотой и широтой и зависит от интенсивности потока вторичных нейтронов и протонов в атмосфере. В то же время скорость их образования во времени остается постоянной. В первом приближении отношение скоростей образования различных изотопов можно считать не зависящим от высоты и времени. По расчетам Д. Лала [273] и Д. Янга [327], скорость образования изотопов на грамм воздуха, например для 46° с. ш., возрастает по экспоненте и на высоте 21 км увеличивается на три порядка. Далее она падает в связи с убеганием нейтронов из верхних слоев атмосферы. При перемещении от экватора к полюсам скорость образования изотопов возрастает примерно на порядок.

В основу расчетов скорости образования космогенных радиоактивных изотопов в атмосфере и в космической пыли, произведенных рядом авторов [177, 205, 273, 274, 276], положена средняя величина плотности потока протонов с энергией $E > 10$ МэВ у верхней границы атмосферы Земли равная 100 пр/см²·с. Расчеты производились с учетом широтных и высотных эффектов протекания ядерных реакций.

Для расчета равновесных количеств отдельных изотопов на Земле предполагается, что поток космических лучей на протяжении длительного времени (не менее времени жизни данного радиоактивного изотопа) оставался постоянным. В этом случае и при неизменном составе атмосферы скорость образования изотопов во времени будет также постоянной.

Равновесное количество данного изотопа на Земле определится из соотношения:

$$n \cdot S = q\lambda, \quad (88)$$

где n — скорость образования радиоактивного изотопа относительно поверхности Земли (атом/см²·с);

S — поверхность Земли, см²;

q — равновесное количество изотопа, атомы;

λ — константа радиоактивного распада данного ядра.

Результаты расчетов, выполненных разными авторами и уточненных на основе экспериментальных исследований [177, 205, 273, 274, 276, 322], по оценке скорости образования и равновесных количеств различных космогенных радиоактивных изотопов, а также их основные физические характеристики приведены в табл. 30.

Суммарное равновесное количество космогенных изотопов на Земле определяется балансом между их поступлением за счет непрерывного образования в атмосфере, накоплением за время жизни и расходом за счет радиоактивного распада.

Большая часть изотопов (за исключением благородных газов) сразу же после образования окисляется. Среди окислов только углекислый газ и тритий находятся в атмосфере в свободном состоянии, остальные в течение короткого времени адсорбируются на аэрозолях. Радиоизотопы, содержащиеся в аэрозолях, удаляются из атмосферы довольно быстро при конденсации влаги в нижних слоях тропосферы, тогда как изотопы, входящие в состав постоянных газов атмосферы (CO₂, Ar, Kr), удаляются из нее гораздо медленнее путем молекулярного обмена на границе между атмосферой и гидросферой.

Возможность использования космогенных изотопов для изучения гидрологических и гидрогеологических процессов определяется условием соответствия времени их жизни и времени протекания изучаемого процесса, а также закономерностями перемещения изотопов в геосферах. Основная часть космогенных изотопов (~70%) образуется в верхних слоях атмосферы и около 30% — в тропосфере. Их последующее перераспределение определяется крупномасштабными процессами циркуляции воздуха между стратосферой и тропосферой, перемещением воздушных масс в тропосфере и выпадением части изотопов на земную поверхность вместе с атмосферными осадками, с космической пылью или в виде аэрозолей.

Абсолютное количество данного изотопа или его соотношение с другим радиоактивным или стабильным изотопом, присутствующим в изучаемом резервуаре, используется для хронологии и восстановления событий, имевших место в прошлом, а также для изучения природы доминирующих физических, химических и биологических процессов. Изучение таких процессов возможно, если известны источник и скорость поступления радионуклида.

Как уже отмечалось, скорость образования космогенных изотопов в пределах атмосферы зависит от широты и высоты. Сравнение ожидаемых скоростей образования с наблюдаемыми количествами в воздухе для изотопов с адекватным периодом жизни создает основу для изучения природы крупномасштабных циркуляций и тропосферных выпадений. Распределение изотопов в гидросфере зависит от времени их жизни, биохимической роли, которую играет данный элемент и, наконец, от природы океанических циркуляций. Изучение фактической картины распределения изотопов, имеющих различное время жизни и химические свойства, позволяет определить природу массо-

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАВНОВЕСНЫЕ КОЛИЧЕСТВА
КОСМОГЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ ЗЕМЛИ

Изо- топы	Основные реакции взаимо- действия при образовании	Период полураспада	Тип распада и энергия излучения, МэВ	Продукт распада	Скорость образования, атом/см ² ·с	Равновес- ное коли- чество на Земле, г
H ³	N ¹⁴ (n, C ¹²)H ³ O ¹⁶ (p, C ¹⁴)H ³	12.26 лет	β ⁻ ; 0.018	He ³	0,25	3500
He ³	N, O(He ³)	Стабиль- ный	—	—	0,2	3.2·10 ⁹
Be ⁷	N ¹⁴ (n, 3p5n)Be ⁷ N ¹⁴ (p, 4p4n)Be ⁷ O ¹⁶ (p, 5p5n)Be ⁷	53 дня	γ; 0.48	Li ⁷	8,1·10 ⁻²	3.2
Be ¹⁰	N ¹⁴ (p, 4pn)Be ¹⁰ O ¹⁶ (p, 5p2n)Be ¹⁰	2,7·10 ⁶ лет	β ⁻ ; 0.55	B ¹⁰	4.5·10 ⁻²	4.8·10 ⁸
C ¹⁴	N ¹⁴ (n, p)C ¹⁴ O ¹⁶ (p, 3p)C ¹⁴	5730 лет	β ⁻ ; 0.156	N ¹⁴	2,5	7.5·10 ⁷
Na ²²	Ar ⁴⁰ (расщепл.)Na ²²	2,6 лет	β ⁻ ; 0.54 γ; 1.28	Ne ²²	8.6·10 ⁻⁵	1,0
Na ²⁴	Ar ⁴⁰ (расщепл.)Na ²⁴	15 ч	γ; 2.75; 1.38 β ⁻ ; 1.4	Mg ²⁴	1,2·10 ⁻⁴	—
Al ²⁶	Mg ²⁶ (p, n)Al ²⁶ Si ²⁸ (p, 2pn)Al ²⁶	7,4·10 ⁵ лет	β ⁻ ; 1.17	Mg ²⁶	1,4·10 ⁻⁴	1.1·10 ⁶
Mg ²⁸	Ar ⁴⁰ (расщепл.)Mg ²⁸	21.3 ч	β ⁻ ; 0.42	Al ²⁸	5.2·10 ⁻⁵	—
Si ³²	Ar ⁴⁰ (расщепл.)Si ³²	500 лет	β ⁻ ; 0.1	P ³²	1,6·10 ⁻⁴	1400
P ³²	Ar ⁴⁰ (расщепл.)P ³²	14.3 дня	β ⁻ ; 1.7	S ³²	8,1·10 ⁻⁴	0.4
P ³³	Ar ⁴⁰ (расщепл.)P ³³	25 дней	β ⁻ ; 0.25	S ³³	6,8·10 ⁻⁴	0.6
S ³⁵	Ar ⁴⁰ (расщепл.)S ³⁵	87,1 дня	β ⁻ ; 0.167	Cl ³⁵	1.4·10 ⁻³	4.5
Cl ³⁶	Ar ⁴⁰ (p, 2p3n)Cl ³⁶	3.1·10 ⁵ лет	β ⁻ ; 0.714	Ar ³⁶	1.1·10 ⁻³	1.5·10 ⁶
Ar ³⁷	Cl ³⁷ (p, n)Ar ³⁷ Ca ⁴⁰ (n, α)Ar ³⁷ Ar ³⁶ (n, γ)Ar ³⁷	35 дней	K-захват	Cl ³⁷	8.3·10 ⁻⁴	—
Ar ³⁹	Ar ⁴⁰ (n, 2n)Ar ³⁹ K ³⁹ (n, p)Ar ³⁹ Ar ³⁸ (n, γ)Ar ³⁹	270 лет	β ⁻ ; 0.565	K ³⁹	5,6·10 ⁻³	—
Mn ⁵³	Fe ⁵³ (p, 2p)Mn ⁵³ Fe ⁵⁶ (p, α)Mn ⁵³	2·10 ⁶ лет	K-захват	Cr ⁵³	<10 ⁻⁷	—
Ni ⁵⁹	Co ⁵⁹ (p, n)Ni ⁵⁹ Ni ⁶⁰ (p, pn)Ni ⁵⁹	8·10 ⁴ лет	K-захват	Co ⁵⁹	<10 ⁻⁷	—
Kr ⁸¹	Kr ⁸² (n, 2n)Kr ⁸¹ Kr ⁸⁰ (n, γ)Kr ⁸¹	8.1·10 ⁵ лет	K-захват	Br ⁸¹	1,5·10 ⁻⁷ — 10 ⁻⁵	—

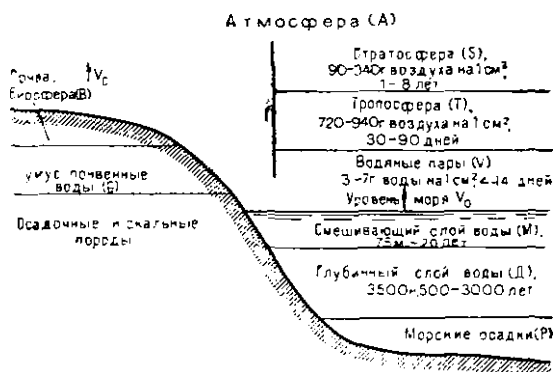


Рис. 42. Геосфера и ее основные резервуары (Цифры — размеры резервуаров и время их обмена) [273]

обмена (переноса) вещества и в некоторых случаях позволяет также заглянуть в геохимию поведения элементов. Изотопы, которые попали в биосферу, в океанические донные осадки и в другие объекты и оказались изолированными от динамики переноса в цикле, где происходит непрерывный процесс смещения вещества, нашли применение в датировании интервалов времени с момента их выхода из цикла циркуляции.

Природу геофизических и геохимических процессов, влияющих на распределение различных изотопов, удобно рассмотреть, если разделить атмосферу и верхние слои Земли на ряд зон, или резервуаров, внутри которых давление, температура и общий характер массопереноса одинаковы. Схематическое описание миграции изотопов в природных резервуарах представлено на рис. 42 и 43, заимствованных из работы [273].

Скорость генерации изотопов космическими лучами непосредственно в океанических водах ничтожно мала. Концентрации всех обнаруженных в этих водах изотопов обусловлены обменом между атмосферой и гидросферой. Верхний слой океана, куда попадают космогенные изотопы из атмосферы, характеризуется сильными течениями и быстрым перемешиванием воды. За счет этих процессов географическая неоднородность интенсивности космических лучей существенно сглажена. Поэтому в первом приближении функция источника для океана равна нулю на глубине и постоянна на поверхности. Такая оценка является хорошим приближением для изотопа C^{14} , растворенного в воде и

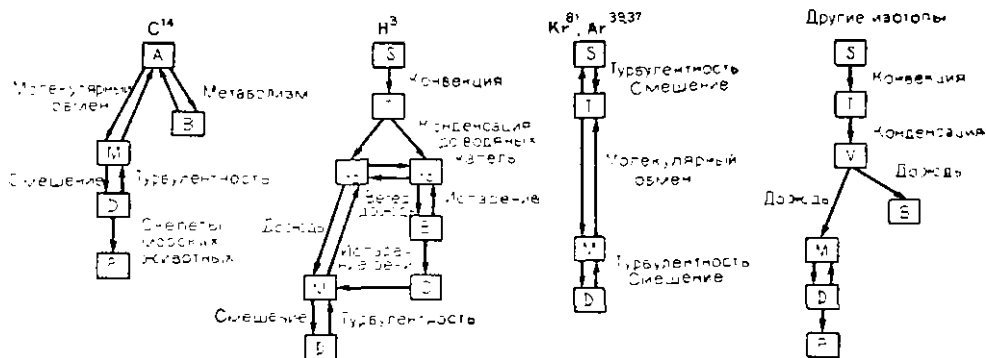


Рис. 43. Схемы распределения и миграции космогенных изотопов в геосфере. Обозначения резервуаров даны на рис. 42 [273]

перемещающегося вместе с водными массивами. Однако есть другие изотопы, такие, как Si^{32} , $\text{P}^{32,33}$, которые не следуют за движением водных масс. Большая часть их поглощается фауной в верхних слоях океанов. Эти изотопы поступают в глубь океанов частично за счет перемешивания, а частично в виде органических остатков, взаимодействующих с окружающей средой до осаждения на дне океана. Поэтому функция источника для изотопов Si^{32} , $\text{P}^{32,33}$ зависит от широты, долготы и глубины океана [272].

Возможности использования космогенных изотопов для практического решения различных задач оказываются более определенными, если подсчитать их распределение и скорости распада в основных резервуарах Земли, в которых происходит миграция изотопов. Для таких расчетов, выполненных Лалом [277],

Таблица 31

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ (В ДОЛЯХ) И СКОРОСТИ РАСПАДА КОСМОГЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В ОБМЕННЫХ РЕЗЕРВУАРАХ НА 1 см^2 ЗЕМНОЙ ПОВЕРХНОСТИ [277]

Обменный резервуар	Радионуклиды					
	H^3	Be^7	Be^{10}	C^{14}	Na^{22}	Al^{28}
Стратосфера	$6,8 \cdot 10^{-2}$	0,60	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0,25	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Тропосфера	$4 \cdot 10^{-3}$	0,11	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-2} **$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-8}$
Верхний (смешивающий) слой океана	0,50 *	0,28	$8 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	0,62	$2 \cdot 10^{-5}$
Глубинный слой океана	0,43	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,91	0,11	10^{-4}
Океанические осадки	0	0	0,999	10^{-2}	0	0,999
Постоянная распада (200^{-1})	$5,6 \cdot 10^{-2}$	4,8	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	0,27	$9,4 \cdot 10^{-7}$
Коэффициент перехода для получения количества распадов в минуту на 1 см^2 поверхности Земли	15	4,9	2,7	108	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$

* Включая содержание в континентальной гидросфере.

** Включая содержание в органике.

Продолжение табл. 31

Обменный резервуар	Радионуклиды						
	Si^{32}	P^{32}	P^{33}	S^{35}	Cl^{36}	Ar^{37}	Ar^{39}
Стратосфера	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,60	0,64	0,57	10^{-6}	0,63	0,16
Тропосфера	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,24	0,16	$8 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-8}$	0,37	0,83
Верхний (смешивающий) слой океана	$5 \cdot 10^{-3}$	0,16	0,19	0,34	$2 \cdot 10^{-2}$	0	$2 \cdot 10^{-4}$
Глубинный слой океана	0,96	$1,5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$6 \cdot 10^{-3}$	0,98	0	$3 \cdot 10^{-3}$
Океанические осадки	$4 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	0	0	0
Постоянная распада (200^{-1})	$1,4 \cdot 10^{-3}$	17,7	10	2,9	$2,2 \cdot 10^{-6}$	7,2	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Коэффициент перехода для получения количества распадов в минуту на 1 см^2 поверхности Земли	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	0,21	0,05	0,3

использована упрощенная ящичная модель (см. рис. 42), состоящая из шести-резервуарной обменной системы: стратосферы (170 г/см^2), тропосферы (860 г/см^2), континентального резервуара (биосфера — поверхностные воды), верхнего смешивающего слоя океана (75 м), глубинного океанического слоя (3500 м) и океанических осадков. Расчеты произведены при следующих выбранных постоянных: среднее время обмена воздуха в стратосфере равно 2 годам, а среднее время обмена воды в глубинном слое океана 1000 лет (табл. 31).

Распределение изотопов в отдельных геосферах определяется как периодом их жизни, так и химическим поведением элемента. Целесообразность использования тех или иных изотопов для изучения гидрологических и гидрогеологических процессов определяют: период жизни изотопа, распределение в обменных резервуарах и технические возможности измерения вероятных активностей. В табл. 32 приведены значения удельных активностей ряда космогенных радиоактивных изотопов в двух наиболее крупных обменных резервуарах — в океане и в атмосфере, рассчитанные Лалом [277].

Из табл. 31 и 32 видно, что в океанических осадках, например, аккумулируется основная часть B^{10} и Al^{26} и отсутствуют H^3 , Be^7 и другие изотопы. В стратосфере и тропосфере сосредоточена большая часть Be^7 , P^{32} , P^{33} , S^{35} , Ar^{37} , Ar^{39} . Поверхностные воды континентов и верхний слой океанов содержат в достаточных количествах большинство космогенных изотопов. Их содержание в подземных водах зависит от условий взаимосвязи поверхностных и подземных вод. В подземные воды попадают только те изотопы, период жизни которых больше времени инфильтрации (перемещения по пласту) питающих их поверхностных вод. Соотношение содержания данного космогенного изотопа в водоносном пласте и его равновесного количества в атмосферных осадках, в поверхностных водах или в вышележащем водоносном пласте является основой изучения процессов перемещения воды в геологических формациях и основой гидрохронологии подземных вод.

Дополнительным источником изотопов в атмосфере является космическая пыль, скорость поступления которой на Землю составляет 10^5 — 10^6 т/год . По некоторым космогенным изотопам, входящим в состав космической пыли, можно определять ее количество, поступавшее на Землю в прошлом. К таким изотопам относятся Mn^{53} и Ni^{59} , которые не образуются в земной атмосфере, и Al^{26} , скорость образования которого в атмосфере меньше прироста, обусловленного космической пылью.

Т а б л и ц а 32

УДЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ КОСМОГЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ
В ОКЕАНЕ И АТМОСФЕРЕ [277]

Изотопы	Средняя удельная активность в океане		Изотопы	Средняя удельная активность в атмосфере, расп/мин на 1 кг воздуха	
	расп/мин на 1 т воды	расп/мин на 1 т элемента		стратосфера	тропосфера
H^3	36	$3,3 \cdot 10^{-4}$	H^3	6	$7 \cdot 10^{-2}$
Be^{10}	10^{-3}	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Be^7	17	0,63
C^{14}	260	10	Na^{22}	$5 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$
Al^{26}	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	P^{32}	0,17	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Si^{32}	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	P^{33}	0,15	$7,6 \cdot 10^{-3}$
Cl^{36}	0,55	$3 \cdot 10^{-3}$	S^{35}	0,28	$7,8 \cdot 10^{-3}$
Ar^{39}	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	Ar^{37}	0,19	$2,1 \cdot 10^{-2}$

Изменения изотопного состава вещества космической пыли и внешних слоев метеоритов обусловлены главным образом космическими частицами низких энергий солнечного происхождения. Внешние слои метеоритов обычно плавятся и сдуваются при прохождении через атмосферу, поэтому для изучения интегрального потока солнечных космических лучей, особенно протонов низких энергий, наиболее удобным объектом является космическая пыль, аккумулятивная в отложениях на дне океанов и в ледяных полярных льдах.

Следует отметить, что в последние два десятилетия содержание равновесных количеств космогенных радиоактивных изотопов в природе было нарушено за счет дополнительного образования тех же изотопов при испытаниях атомного и термоядерного оружия в атмосфере. При взрыве бомбы образуется мощный поток нейтронов, взаимодействие которых с элементами атмосферы приводит к образованию тех же радиоактивных изотопов, что и при взаимодействии с атмосферой космических лучей.

По данным МАГАТЭ [21], с 1945 по 1973 г. включительно было произведено 936 ядерных взрывов, из которых 422 — в атмосфере. Основное число взрывов проведено до 1963 г. За последующие 10 лет проведено 43 взрыва в атмосфере. Наиболее мощные выбросы бомбовых радиоактивных изотопов в атмосферу относятся к 1958—1959 и 1961—1962 гг., т. е. к периодам наиболее интенсивных по количеству и по мощности заряда термоядерных испытаний. Содержание отдельных радиоактивных изотопов в атмосфере по сравнению с равновесным до испытания атомного оружия возросло на один-два порядка. Так, большая часть изотопов H^3 , C^{14} и Na^{22} , находящихся теперь в атмосфере, имеет бомбовое происхождение. Концентрации ряда короткоживущих изотопов, таких, как S^{35} и в меньшей степени Be^7 и P^{32} , были выведены из равновесия, но в настоящее время их содержание вернулось к норме [273, 334]. Существенно нарушено распределение C^{14} и до некоторой степени Cl^{36} и Kr^{81} .

Бомбовые метки останутся долгое время в тех резервуарах, где процессы перемещения воды и ее смешения протекают медленно. Сюда в первую очередь относится резервуар подземных вод. Эти метки могут явиться хорошим индикатором для изучения процессов движения подземных вод, а также взаимодействия отдельных водоносных пластов между собой и с поверхностными водами.

Тритий в природных водах

Среди природных радиоактивных изотопов тритий привлекает наибольший интерес исследователей, занимающихся изучением закономерностей движения воды в природе. Он непосредственно входит в состав молекул воды и поэтому является ее идеальным индикатором. Интерес к использованию трития для гидрологических и метеорологических целей особенно повысился в период и после испытания термоядерного оружия 1953—1962 гг., когда в атмосферу было выброшено большое количество искусственно образованного изотопа. Этот бомбовый тритий, поступавший в атмосферу в виде отдельных порций после каждого ядерного взрыва, являлся своего рода временной меткой воды, участвующей в кругообороте.

Свойства трития и пути его поступления в природные воды

Тритий в атмосфере образуется в результате взаимодействия вторичных ядерных частиц космогенного происхождения, в основном нейтронов и протонов, с ядрами азота и кислорода. Нейтроны, рождаемые в атмосфере космическими

Таблица 33
ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ НЕЙТРОНОВ
В АТМОСФЕРЕ

Тип реакции	Абсолютная скорость, нейтрон/см ² ·с	Относительная скорость
Образование углерода-14	4,0	0,56
Образование трития	0,13	0,02
Другие процессы	2,2	0,31
Потери	0,8	0,11
	7,1	1,00

Таблица 34
РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ В АТМОСФЕРЕ ТРИТИЯ
КОСМИЧЕСКИМИ ЛУЧАМИ

Реакция	Энергия частиц, МэВ	Сечение реакции, мбарн	Скорость образования, атом/см ² ·с
$N^{14}(p, H^3)C^{12}$	$> 4,4$	11 ± 2	$0,1-0,2$
$O^{16}(p, H^3)O^{14}$	> 100	25	0,08
$N^{14}(p, H^3)N^{12}$	$10-100$		0,01
$O^{16}(p, H^3)O^{14}$	< 10		0,05
$N^{14}(p, H^3)N^{12}$	—		10^{-3}
$N, O(\gamma, H^3)$			

лучами, вначале имеют энергию в несколько десятков мегаэлектронвольт. Затем они замедляются в результате неупругого рассеяния на ядрах азота и кислорода. При энергиях больше 1 МэВ преобладает ядерная реакция типа:



Сечение этой реакции около 0,2 барна. Вторым типом реакции быстрых нейтронов с ядрами азота является:



В результате этой реакции образуется тритий. Ее сечение около 0,01 барна. Из всех нейтронов, генерируемых космическими лучами в атмосфере Земли, только 3—5% участвуют в образовании трития (табл. 33).

Кроме реакции (90), образование трития может идти и при других реакциях, основные из которых приведены в табл. 34.

Как видно из табл. 34, наиболее высокие сечения у двух первых реакций при взаимодействии нейтронов средних энергий с ядрами N^{14} и при расщеплении ядер N^{14} и O^{16} протонами с энергиями более 100 МэВ. Скорость генерации трития протонами с энергиями 10—100 МэВ из-за отсутствия надежных экспериментальных данных о сечениях реакций в этой области энергий оценивается лишь приблизительно и составляет 0,01 атом/см²·с. Вклад в образование трития других компонент космических лучей составляет 0,1—0,2 атом/см²·с. Эта величина меньше наблюдаемой, равной 0,3 атом/см²·с. Дополнительным источником трития в атмосфере Земли может быть его эмиссия Солнцем во время интенсивных вспышек. Он образуется, по-видимому, в хромосфере Солнца по реакции: $He^4(p, 2p)H^3$.

Равновесное количество трития на Земле, генерируемое космическими лучами, составляет 3,5 кг. Основная часть этого количества (~93%) содержится в гидросфере и лишь 7% — в атмосфере (см. табл. 31). Ввиду ничтожной распространенности трития его концентрацию в природных объектах принято выражать в тритиевых единицах (Т. Е.). Тритиевая единица соответствует содержанию одного атома трития на 10^{18} атомов протия, что эквивалентно 7,2 распадам в минуту на 1 л воды, или 3,2 пкюри/л. Тритий — мягкий β -излучатель с максимальной энергией β -частиц, равной 18 кэВ, и периодом полураспада в 12,26 года. Конечным продуктом распада трития является стабильный изотоп гелия He^3 .

Вскоре после образования тритий окисляется и дает молекулу воды НТО. Так как массы протия и трития различны, то при фазовых переходах воды от газообразного состояния к твердому и обратно происходит её фракционирование (см. рис. 4.) По той же причине наблюдается неравномерность в распределении трития между взаимодействующими водородсодержащими системами при тритиево-протиевых обменных реакциях. Эксперименты, проводившиеся с различными типами глин (коалинитовые, монтмориллонитовые, иллитовые), показывают, что при взаимодействии с ними воды, меченой тритием, наблюдается заметный эффект обменных реакций протия, находящегося в структуре глинистых минералов и гидроксидов, с тритием [332]. Этот эффект может быть существенным при датировании подземных вод и длительных по времени исследованиях передвижения воды в породах на основе индикации по тритию.

До первых термоядерных испытаний в атмосфере (1952 г.) основным источником поступления трития в природе было его образование за счет космических лучей. К этому времени было произведено экспериментальное определение содержания природного трития всего в нескольких пунктах на Земле. По данным У. Либби [268], который первым начал исследования по его использованию в гидрологии и проводил измерения в Чикаго, среднее содержание природного трития в осадках примерно 8 Т. Е. Р. Браун [189] выполнил измерения в долине р. Оттава (Канада) и нашел, что средний уровень трития равен 15 Т. Е. По расчетам Д. Лала и Б. Петерса [273], эта величина соответствует 6 Т. Е. Позднее, когда были установлены определенные закономерности распределения и выпадения на Земле соответствующих концентраций трития, стало ясно, что его содержание колеблется в значительных пределах как в пространстве, так и во времени. Этот предел для обоих полушарий может быть оценен в 0,1—10 Т. Е. при средней скорости образования трития, по данным Г. Зюсса [337], примерно в 30 атом/см²·мин относительно земной поверхности.

Другим источником поступления трития в атмосферу явились термоядерные испытания в атмосфере, которые были начаты в 1952 г. Выход трития при термоядерном взрыве оценивается примерно в 0,4 кг на мегатонну термоядерного синтеза. На рис. 44 приведена диаграмма поступления трития в атмосферу от термоядерных взрывов с начала испытаний, построенная по данным Э. Эриксона и др. [321]. Кривая 1 построена с учетом времени пребывания трития в стратосфере — основном резервуаре его накопления, которое, по данным наблюдений за выпадениями в осадках, оценивалось равным одному году. При этом за время пребывания в резервуаре принимается такой период, за который содержание трития в нем уменьшается в два раза. Кривая 2 характеризует суммарное содержание трития в стратосфере по годам.

До 1957 г. мощность термоядерных взрывов была невелика и в большинстве случаев они производились на небольшой высоте. В результате большая часть образовавшегося в это время трития попадала в тропосферу и быстро выпадала с осадками на поверхность Земли и в океан.

Первые высотные взрывы мегатонной мощности были произведены США в августе 1958 г. на высоте 4—7,5 км. В 1957—1958 гг. на меньшей высоте было произведено восемь мегатонных взрывов Англичей. Часть трития от этих взрывов попала в стратосферу. Наиболее мощные мегатонные взрывы были произведены в 1961—1962 гг. США и СССР в различных точках земного шара и на большой высоте. В результате в стратосфере накопилось до 200 кг трития, а его концентрация в осадках в отдельных пунктах Земли (например, Уайт-Хорс, Канада) в весенне-летние месяцы достигла 10 000 Т. Е. [344]. Как было выявлено в последующие годы после моратория о запрещении ядерных испытаний

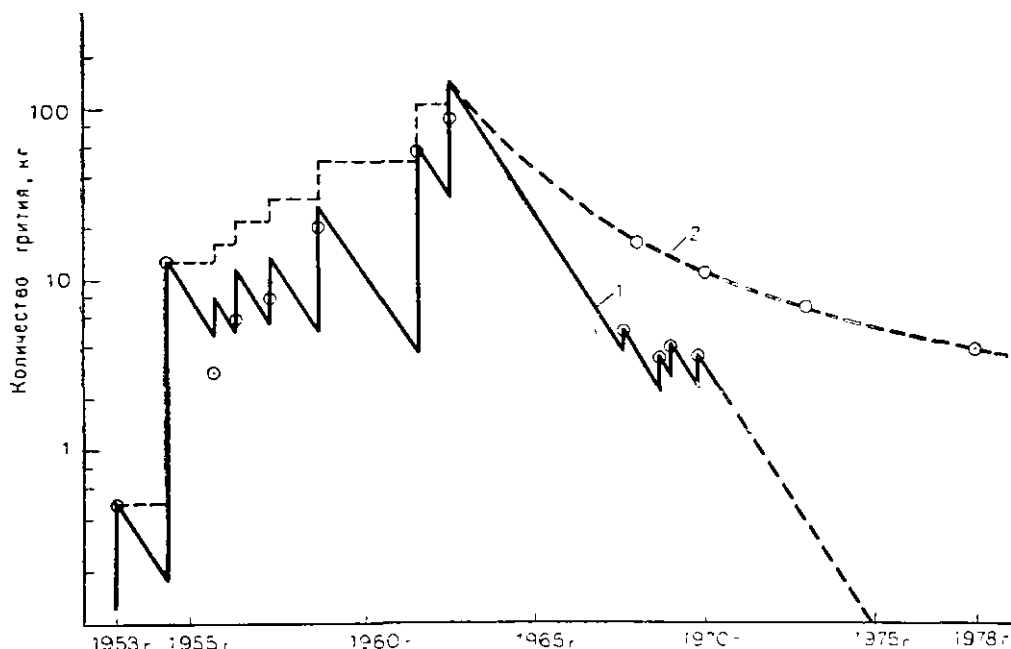


Рис. 44. Накопление трития от термоядерных взрывов в атмосфере с учетом его выпадений (1) и в стратосфере с учетом естественного расхода (2)

в трех сферах, время пребывания трития в стратосфере, принятое равным по предыдущим оценкам одному году, оказалось неточным. Его концентрации в атмосферных осадках снижаются до сих пор и значительно медленнее, чем это предполагалось по расчету. Так, концентрации трития в атмосферных осадках к 1970 г. по расчету должны были уже достичь природного уровня, в то время как на территории Западной Европы в летние месяцы 1968—1970 гг. они удерживались на уровне конца 1960 г. и составляли около 30 Т. Е.

За последние годы некоторое повышение содержания трития в атмосфере наблюдается за счет термоядерных взрывов, производимых Францией и Китаем. Однако величины этих тритиевых поступлений по сравнению с предыдущими незначительны (см. на рис. 44 пики, соответствующие 1967—1970 гг.).

Источником поступления трития в окружающую среду являются также предприятия атомной промышленности (энергетические и исследовательские реакторы, заводы по переработке ядерного горючего и др.). Выход трития при делении урана в различных типах реакторов зависит от вида используемого горючего, от энергетического спектра нейтронного потока и от ряда эксплуатационных факторов. В зависимости от типа реактора тритий образуется в результате активации нейтронами бора, лития и дейтерия. В контролируемом термоядерном реакторе, над которым в настоящее время ведутся работы, тритий будет основным радионуклидом. Большая часть трития, попадающего из атомных установок в окружающую среду, в этом случае оказывается в газообразной форме (НТ, DT, T₂) и частично в жидкой фазе в виде НТО. Газообразный тритий, попав в атмосферу, быстро окисляется, образуя молекулы воды.

По оценке специалистов [195] скорость образования трития на предприятиях атомной промышленности (энергетические реакторы и заводы по перера-

ботке ядерного горючего) в мире к 2000 г. превзойдет примерно в четыре раза скорость его образования в природе за счет космического излучения. Однако выход трития в окружающую среду останется весьма незначительным, поскольку основная его часть будет попадать в отходы, подлежащие захоронению. Кроме того, тритий от атомной промышленности не может попасть в стратосферу, где он подвергается глобальному перераспределению. Его попадание в атмосферные осадки, поверхностные и подземные воды может носить местный характер в районах размещения атомных установок. Это обстоятельство следует учитывать при организации исследований поверхностных и подземных вод на основе тритиевых измерений.

Наконец, некоторая часть трития в будущем будет поступать в атмосферу за счет атомных взрывов, используемых в мирных целях (образование подземных емкостей, перемещение горных пород при производстве строительных работ и пр.). Однако главная составляющая трития, участвующая в гидрологическом цикле, на ближайшие десятилетия будет по-прежнему бомбового происхождения 1952—1962 гг.

Общие закономерности распределения трития в атмосферных осадках

Использовать природный тритий в качестве индикатора для изучения закономерностей циркуляции воздушных масс в атмосфере, образования атмосферных осадков и формирования поверхностного и подземного стока воды на континентах помогают фактически экспериментальные данные многолетних наблюдений за выпадениями трития в атмосферных осадках в глобальном масштабе. Такая работа была начата в 1961 г. Международным агентством по атомной энергии (МАГАТЭ) в содружестве с Всемирной метеорологической организацией (ВМО). Для отбора образцов атмосферных осадков, в которых определялись концентрации трития, а также дейтерия и кислорода-18, было использовано более 100 метеорологических станций ВМО, расположенных в разных странах (рис. 45). В океанах отбор образцов осадков производился на островах и на кораблях погоды. Таким образом, сеть наблюдательных станций покрывала наиболее характерные пункты земного шара как на континентах, так и в океанах северного и южного полушарий.

В 1965 г. в связи с осуществлением программы Международного гидрологического десятилетия в сеть станций МАГАТЭ/ВМО были включены дополнительные пункты по отбору воды из рек. Однако большую часть рек не удалось покрыть сетью наблюдательных пунктов, и поэтому представительной речной сети не получилось.

К 1973 г. наблюдательная сеть по измерению трития насчитывала уже более 200 станций. Программа тритиевых измерений в осадках продолжается и поныне.

Отбор образцов осадков и их анализ осуществлялся по единой методике МАГАТЭ. Образцы атмосферной воды отбирались ежемесячные и представляли средневесовое содержание трития, выпавшего вместе с осадками за месяц. Содержание трития в образцах определялось в низкофоновой лаборатории МАГАТЭ, а также в национальных лабораториях Канады, Индии, Израиля, Новой Зеландии, Швеции и США. Образцы воды со станций Атлантического океана анализировались в Гейдельберге (ФРГ), а со станций Тихого океана — в лаборатории Института океанологии в Ла-Хойе (США).

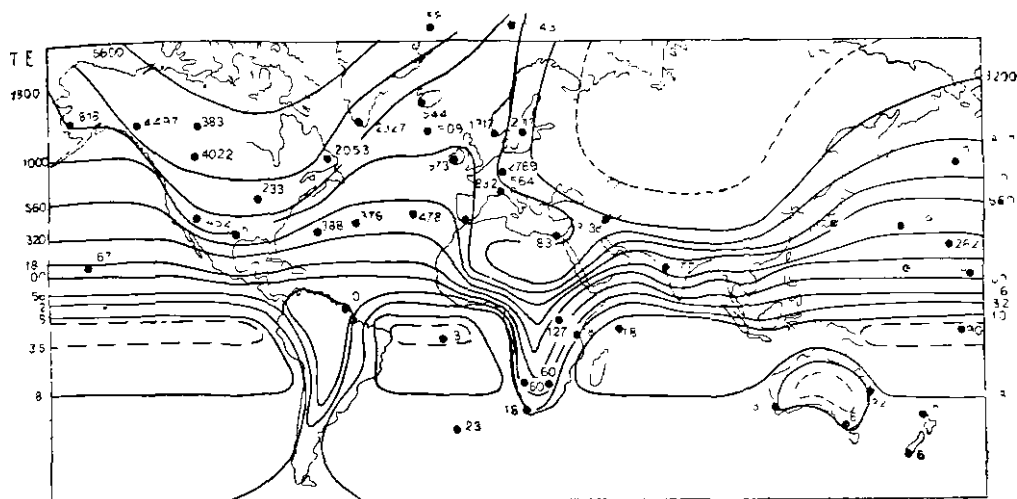


Рис 46. Картина глобального распределения средних концентраций трития в атмосферных осадках за 1963 г.

Кроме наблюдательной сети МАГАТЭ/ВМО рядом стран (Франция, ФРГ, США, СССР, Скандинавские страны и др.) были образованы свои национальные сети пунктов по отбору дождевых осадков и речной воды, которые анализировались лабораториями этих стран.

Все данные анализов собирались в МАГАТЭ, обрабатывались и вместе с результатами анализов содержания стабильных изотопов (дейтерия и кислорода-18) в тех же образцах, а также с метеорологическими данными публиковались в специальных выпусках. Опубликовано четыре тома, в которые включены указанные данные с 1953 по 1969 г. [217]. Более поздние сведения будут включены в последующие тома, которые будут публиковаться по мере их готовности.

Рассмотрим общие закономерности выпадения трития с дождевыми осадками, выявленные по данным многолетних наблюдений на сети станций МАГАТЭ/ВМО. На рис 46 приведена картина глобального распределения средневесовых концентраций трития в атмосферных осадках за 1963 г., построенная Э. Эриксоном [124]. В этом году после наиболее интенсивных и мощных термоядерных испытаний в атмосфере 1961—1962 гг. концентрации трития в осадках в северном полушарии достигали максимальных значений. Данная картина в принципе является характерной для каждого года измерений. Из рис 46 можно наблюдать одну из главных закономерностей в выпадении трития с атмосферными осадками — изменение его концентрации с широтой. При удалении от экватора к полюсам концентрации трития закономерно возрастают как в северном, так и в южном полушариях.



Рис. 47. Концентрация трития в атмосферных осадках за 1961—1969 гг. для Вены (1) и для Вьянтиана (2)

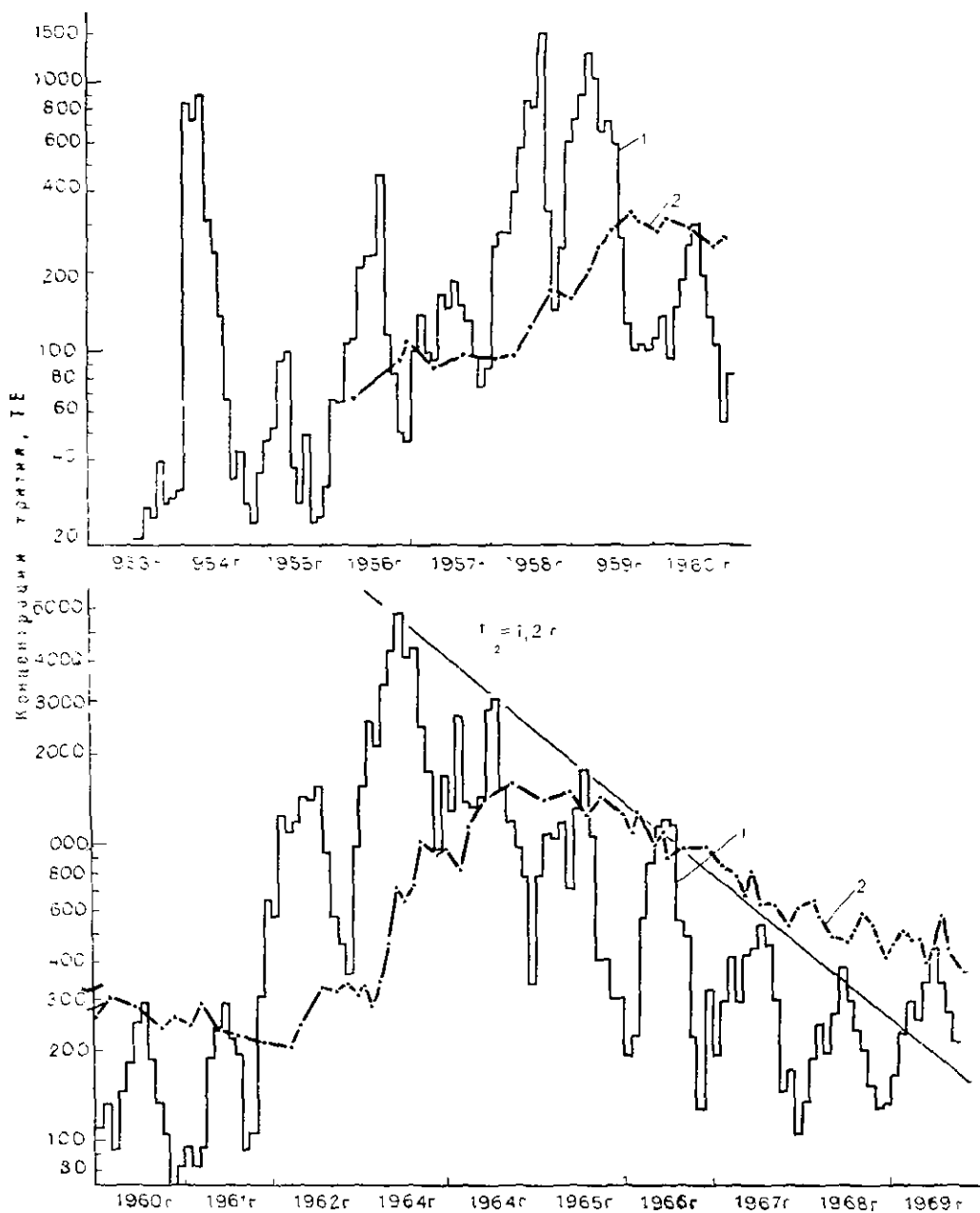


Рис. 48. Концентрация трития за 1953—1969 гг. в атмосферных осадках (1) и в речной воде (2) для долины р. Оттавы [188]

Другой характерной особенностью общей картины тритиевых выпадений является влияние континентов на их распределение. Для одной и той же широты над континентами наблюдаются повышенные концентрации трития, так что изолинии на определенной границе между океаном и континентом загибаются в сторону экватора. Характерную картину влияния континентального эффекта на содержание трития можно наблюдать на рис. 47. На рисунке приведены концентрации трития в атмосферных осадках с 1961 по 1969 г. для двух пунктов — Вены (Австрия) и Валентии (Ирландия), расположенных примерно на одной и той же широте. Первый из них представляет типичный континентальный район, второй — прибрежно-океанический. Из рис. 47 видно, что содержание трития над континентом выше, чем в океане. Если абсолютные концентрации трития в двух пунктах со временем изменяются, то их относительное содержание сохраняется. Данная тенденция отмечается повсюду. Исключения составляют лишь районы, в которых в течение сезона с переменным успехом конкурируют континентальные и океанические условия формирования осадков. Таковыми, например, являются муссонный район Индии и Ближний Восток. В последнем в зависимости от сезона господствуют северные континентальные или средиземноморские ветры.

На рис. 47 можно наблюдать еще одну важную закономерность в тритиевых выпадениях — сезонную цикличность в нарастании и снижении концентраций трития в течение года. Максимальное содержание трития в атмосферных осадках отмечается поздней весной или ранним летом. Сезонная цикличность тритиевых выпадений в осадках весьма четко выражена на рис. 48, где приведены результаты многолетних наблюдений (1953—1969) в долине р. Оттава (Канада), одном из первых пунктов длительных систематических измерений содержания трития в осадках и в речной воде [188]. Здесь также можно видеть полную картину изменения концентраций трития в атмосферных осадках за весь период термоядерных испытаний с максимумом в 1963 г., характерным для всего северного полушария. Спад тритиевых выпадений после 1963 г. в данном районе характеризуется временем пребывания трития в атмосфере, равным 1,2 года.

Для южного полушария содержания трития в осадках значительно ниже (более чем на порядок), чем для северного.

Формирование тритиевых концентраций в атмосфере

Общие закономерности, которые можно наблюдать из картины выпадений трития в атмосферных осадках, связанные с его широтным распределением и сезонными циклами, с влиянием континентов и дециферным эффектом экваториальной зоны, свидетельствуют о наличии упорядоченного механизма, который управляет процессом распределения трития в атмосфере и его поступлением в осадки.

Обращает на себя внимание то, что в период термоядерных испытаний поступления трития в атмосферу происходили периодически из отдельных точек, где производились взрывы. В то же время концентрации многолетних тритиевых выпадений не зависят от места их поступления, а связаны с широтой местности и временем года. Этот факт привел к мысли о том, что верхние слои атмосферы (стратосферы) являются резервуаром, в котором происходит накопление и широтное распределение трития в глобальном масштабе и из которого происходят его сезонно-циклические поступления в нижние слои воздуха (тропосферу), где формируются атмосферные осадки. При этом такой стратосферный резервуар существует независимо в пределах каждого из полушарий и связь между ними весьма ограниченная.

Идею о вероятности накопления радиоактивных продуктов ядерных взрывов в стратосфере с их последующим перераспределением и поступлением в тропосферу, где формируются атмосферные осадки, впервые высказал в 1956 г. У. Либби [281]. В дальнейшем были предприняты попытки развить эту идею и выработать на ее основе боксовую модель сообщающихся обменных резервуаров: стратосферы — тропосферы — океана. Исследования были направлены в первую очередь на экспериментальное определение времени пребывания радиоактивного индикатора в каждом из обменных резервуаров. Бомбовый тритий оказался для этого весьма подходящим индикатором. Конечная цель исследований — связать время пребывания индикатора в стратосфере с перемещениями воздушных масс в стратосфере и тропосфере.

При определении времени пребывания трития в стратосфере полагались, что его расход за счет поступления в тропосферу происходит по экспоненциальному закону. Поэтому за время пребывания трития в резервуаре по аналогии с периодом полураспада было решено принять такой отрезок времени, за который его расход из стратосферы составит половину общего содержания.

На основе фактических данных о концентрациях трития в атмосферных осадках после 1963 г. на двух станциях, расположенных в Вене и Валентии (см. рис. 47) и представляющих континентальные и океанические условия формирования осадков, было найдено, что указанное время нахождения равно одному году [321]. По данным Р. Брауна [188], в осадках в долине р. Оттава оно равно 1,2 года. Если исходить из полученных значений времени пребывания трития в стратосфере, то учитывая его накопленные запасы (см. рис. 44) и период полураспада, можно найти, что уже к 1970 г. концентрации трития в атмосферных осадках должны были приблизиться к естественным. В то же время, по данным наблюдений, например, над Западной Европой (см. рис. 47) и Северной Америкой (см. рис. 48) начиная с 1967 г. содержание трития в осадках в северном полушарии остается примерно на одном уровне и составляет ~ 300 Т. Е. Эта величина превышает на целый порядок естественные концентрации трития в осадках. Рассмотрены различные причины этого явления, в частности, поступление трития в атмосферу от термоядерных взрывов, производившихся в последние годы в атмосфере. Однако, по данным измерений на ряде станций (например, Токпо), из-за небольшой мощности этих взрывов наблюдаемый эффект повышения концентраций трития в выпадениях незначителен, поскольку его выход и поступление в стратосферу невелики (см. рис. 44, пик 1967—1970 гг.). Другим источником поступлений трития в атмосферу могут быть различные предприятия атомной промышленности. Но, как указывалось ранее, возможное поступление трития от этого источника невелико, а вероятность его попадания в стратосферу ничтожно мала.

Таким образом, время пребывания трития в стратосфере, равное 1—1,2 года, не является постоянной величиной, а процесс распределения и перемещения трития в атмосфере более сложный, чем тот, который вытекает из модели обменных резервуаров.

Вопросами интерпретации распределения глобальных тритиевых выпадений занимались многие исследователи [224, 281, 330, 343]. В одной из последних работ [323] была сделана попытка развить общую модель поступления индикатора из стратосферы в атмосферные осадки, в которой поступление, обмен, испарение и конденсация водяного пара и индикатора связываются с метеорологическими параметрами тропосферы [281].

В основу развития модели авторы положили следующие физические предположения. Обмен воздушными массами между стратосферой и тропосферой про-

исходит через тропопаузу, главным образом за счет периодических мощных воздушных течений, устремляющихся вниз по своего рода корытам или низинам. Частота повторения этого явления совпадает с весенним максимумом радиоактивных выпадений в осадках в средних широтах северного полушария. В связи с этим процесс перемещения стратосферного воздуха в тропосферу за счет диффузии в общем механизме обмена воздушными массами между двумя сферами является вторичным фактором. Периодические прорывы сухого стратосферного воздуха в тропосферу, содержащего повышенные концентрации радиоактивных веществ и имеющего высокие потенциальные скорости, и определяют механизм стратосферно-тропосферного обмена воздушными массами.

Другим механизмом, который поставляет стратосферный воздух с высоким уровнем радиоактивности в тропосферу, являются сильные конвективные штормовые потоки, которые прорываются в стратосферу. Эти воздушные потоки, содержащие большое количество водяного пара, смешиваются с радиоактивными осколками и возвращаются с высоким содержанием радиоактивности в выпадающих затем осадках.

Отмечено, что пики максимальных концентраций в выпадениях с осадками для различных радиоактивных ядер, например для Sr^{90} , C^{14} и T , приходится повсеместно на весенне-летний период. Однако пик T появляется месяцем позже, чем пик Sr^{90} и на один-два месяца раньше, чем пик C^{14} на той же широте. Причина этого кроется в различии их масс и физико-химических свойств по отношению к составляющим атмосферы. Поведение находящегося в составе молекул НТО в стратосфере должно быть подобно поведению Sr^{90} и C^{14} , поскольку газообразный T обычно перемещается с воздухом за счет вихревой диффузии. Было найдено, что отношение T/C^{14} в нижней стратосфере и в верхней тропосфере выше влажных слоев воздуха и равно 0,4. При приближении изотопов к влажным слоям тропосферы молекулы стратосферного НТО могут обмениваться с молекулами воды и выпадать в виде осадков на поверхность Земли. В это время отношение T/C^{14} становится меньше. Кроме того, третий в газообразных молекулах НТО может обмениваться с водой на поверхности океанов, повторно испаряться и перемещаться в подземные воды за счет инфильтрации.

Процесс циркуляции воды в природе представляется в следующем виде. Испарение воды с некоторым содержанием трития происходит с поверхности океана. Водяной пар поднимается и охлаждается до близкой к конденсации температуры. Сухой воздух из нижних слоев стратосферы с высоким содержанием трития обменивается тритием с поднимающимся океаническим водяным паром, содержащим низкие его концентрации. При этом важным фактором оказывается время смешения, так как чем дольше порция океанического пара пробудет в атмосфере, тем больше вероятность повышения в нем концентрации трития. При определенных термодинамических и метеорологических условиях формируются осадки, представляющие смесь водяного пара океанического и стратосферного происхождения.

В основу взаимосвязи радиоактивных выпадений с метеорологическими параметрами положено уравнение водного баланса в данном объеме атмосферы, которое для условий близ поверхности Земли выражается в виде:

$$E - P - \Delta F = 0,$$

где P — вода в осадках;

E — вода в испарениях — транспирации;

ΔF — отклонение для потока влаги в рассматриваемом объеме воздуха.

Для связи данного уравнения с реальными условиями принято, что перемещение влаги производится ветром со скоростью v , переменной в пространстве. Уравнение баланса при концентрации индикатора C записывается в интегральной форме для вертикальной колонки воздуха относительно поверхности Земли:

$$\iint (EC_E - PC_p - Q_i C_i) dx dy = \iiint \left[\frac{\partial (QCv \cos \theta)}{\partial x} + \frac{\partial (QCv \sin \theta)}{\partial y} \right] dx dy dz,$$

где Q_i — потери влаги на убегание вверх.

Данное уравнение можно упростить и привести к виду, удобному для расчетов на ЭВМ:

$$\langle \bar{E} \bar{C}_E \rangle - \langle \bar{P} \bar{C}_p \rangle - \langle \bar{Q}_i \bar{C}_i \rangle = \frac{1}{L} \int_z (Q_2 v_2 C_2 \cos \theta_2 - Q_1 v_1 C_1 \cos \theta_1) dz,$$

где L — расстояние между станциями наблюдения.

Предложенная модель была использована для оценки взаимосвязи между содержанием в осадках T , Sr^{90} и O^{18} и метеорологическими параметрами для ряда известных условий Западной Европы. Результаты расчетов обнадеживающие.

Следует отметить, что эффект широтного распределения трития в глобальном масштабе пока не находит объяснений с позиции природных закономерностей, поскольку последние еще не познаны. Ясно одно, что в результате циркуляции воздушных масс в стратосфере тритий, поступающий туда при термоядерных взрывах, быстро и эффективно перемешивался в глобальном масштабе, главным образом в пределах северного полушария, где производились наиболее мощные взрывы. Распределение же его концентраций в зависимости от широты полушария управляется неизвестным нам механизмом. Возможно, что этот процесс связан со скоростью окисления трития при его перемешивании в стратосфере после взрывов и перемещением образующихся более тяжелых по массе молекул НТО за счет поля гравитации в нижние слои, где они попадают в зону формирования осадков. В этом случае необходимо, чтобы в более высоких широтах шел интенсивный процесс окисления трития, т. е. плотность кислорода должна повышаться с широтой. Вероятность такого процесса правдоподобна, если учесть, что эффективность образования космогенных радиоактивных изотопов, (как было показано в начале главы) повышается.

Явление континентального эффекта повышения концентраций трития в осадках находит следующее объяснение. Водяной пар, поступающий с поверхности океана, имеет относительно низкое содержание трития. Перемещаясь в тропосфере потоками тропосферных циркуляций воздуха, он обогащается за счет поступлений из нижних слоев стратосферы и одновременно обедняется за счет новых поступлений пара с океана. При достижении воздушными массами с океаническим водяным паром континента процесс обогащения пара стратосферным тритием продолжается. В то же время за счет повторных испарений с континентов происходит дополнительное обогащение пара тритием, содержание которого здесь выше, чем в океане. На примере исследований в пределах австралийского континента [168] показано, что в континентальных районах, где основным источником атмосферной влаги является океан, зависимость повышения концентраций трития в осадках от расстояния до океана близка к линейной.

Дальнейшее развитие моделей, связывающих концентрации трития в атмосферных осадках с метеорологическими параметрами, требует углубления нашего понимания природных закономерностей, которые управляют процессами

глобальных воздушных циркуляций в атмосфере. В свою очередь, уже имеющиеся фактические данные о тритиевых выпадениях и их анализ позволяют лучше понять эти природные закономерности и делать на их основе более обоснованные и более совершенные гипотезы.

Тритий в поверхностных и подземных водах

Основным резервуаром гидросферы и источником атмосферной влаги на Земле является мировой океан. В результате стока с континентов прямого поступления осадков и прямого обмена с атмосферой в океан попадает большая часть природного и бомбового трития. Поэтому океан является основным резервуаром накопления трития на Земле. Распределение трития в поверхностном слое и в глубинных слоях океана представляет большой интерес для изучения закономерностей его кругооборота вместе с атмосферной влагой и для изучения циркуляций океанических масс воды.

Систематические измерения содержания трития проводились в поверхностном слое и по глубине в пределах Тихого [356] и Атлантического [294] океанов. Пробы воды отбирались в районах островов, где расположены станции глобальной сети МАГАТЭ/ВМО, и с экспедиционных кораблей.

На рис. 49, б приведены данные наблюдений за изменением содержания трития в поверхностном слое у берегов островов Мидуэй и Оаху с 1960 по 1966 гг. [356]. Для сравнения на рис. 49, а показаны кривые изменения концентраций трития в атмосферных осадках Южной Калифорнии и группы островов, расположенных на той же широте. Можно видеть, что общий характер изменения содержания трития в поверхностном слое океана повторяет картину тритиевых поступлений в атмосферных осадках, включая нарастание концентраций трития в период термоядерных испытаний и вариации в ежегодных сезонных циклах. В то же время можно наблюдать, что в поверхностном океаническом слое абсолютные значения тритиевых концентраций более чем на порядок ниже, чем в атмосферных осадках. Этот эффект связан с разбавлением трития в больших объемах океанической воды. Кроме того, тритиевый пик, отмеченный в атмо-

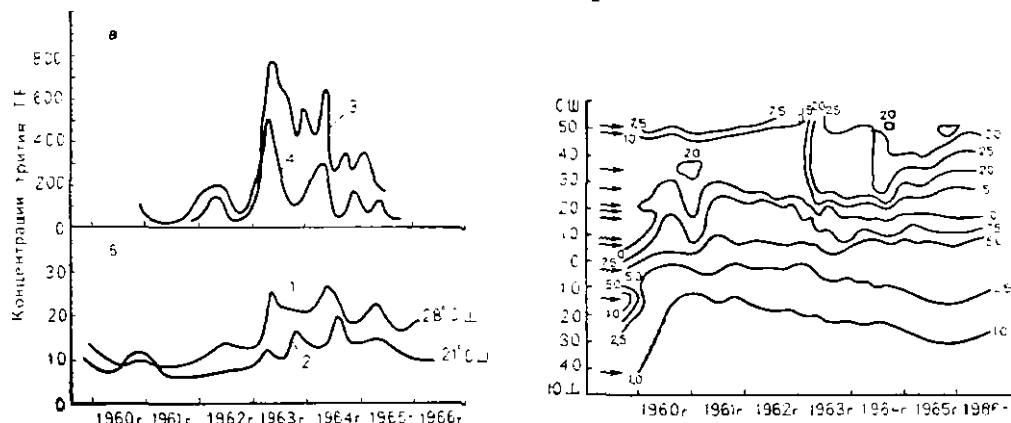


Рис. 49. Средние концентрации трития [356]:

а — в осадках Южной Калифорнии (3) и в осадках четырех Тихоокеанских станций на островах Уэйл, Джонстон, Оаху, Мидуэй и на океанической станции Виктор (4); б — в поверхностном океаническом слое у берегов о. Мидуэй (1) и о. Оаху (2)

Рис. 50. Широтные изменения содержания трития (в Т. Е.) во времени в поверхностном слое Тихого океана. Средками показана широта станций наблюдения [356]

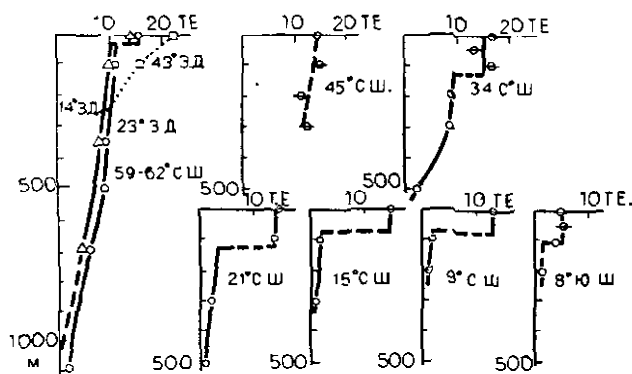
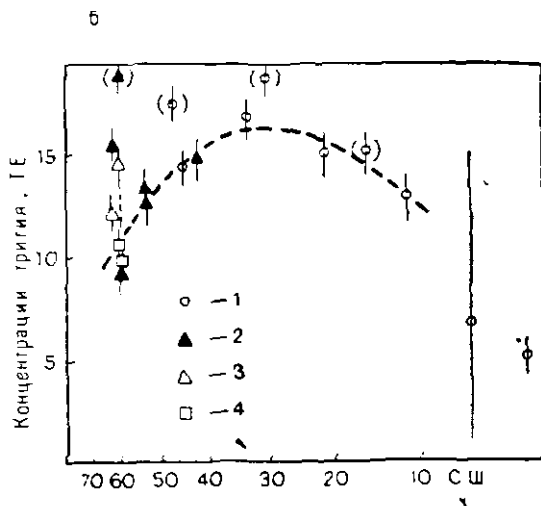
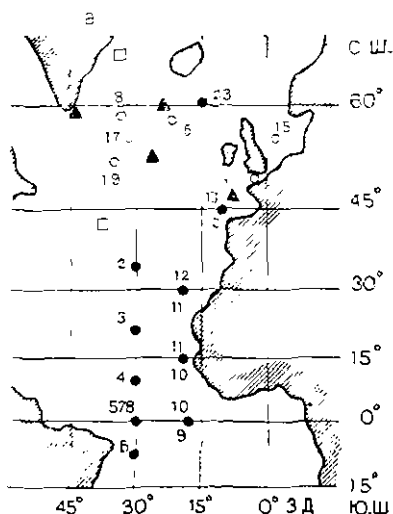


Рис. 51. Концентрации трития в Атлантическом океане [294]:

а — положение точек отбора образцов воды; б — широтные изменения концентраций трития 1 — за 1965 г., 2 — за I—VI 1966 г., 3 — за VI—XII 1966 г., 4 — на глубине 100 м; в — изменение концентраций трития по глубине

сферных осадках в 1963 г. для океанической воды приходится на 1964 г. В последующие годы после моратория на испытания атомного оружия, в отличие от резкого снижения концентраций трития в атмосферных осадках, в поверхностном океаническом слое происходит значительно более медленное и плавное снижение тритиевых концентраций, соответствующее процессу смешения поверхностных вод с глубинными.

Более общая картина изменения концентраций трития с 1960 по 1966 г. в поверхностном слое в пределах всего Тихого океана, по данным Зюсса [356], представлена на рис. 50. На рис. 50 видно, что наиболее высокие концентрации трития отмечаются в северной части океана. Резкое возрастание в среднем с 8 до 13 Т. Е. наблюдается с 1963 г. Острые локальные пики, отмеченные на рисунке, соответствуют районам, расположенным в непосредственной близости от мест проведения термоядерных испытаний. Эти высокие концентрации, однако, быстро исчезают за счет смешения вод. В южном полушарии концентрации трития в поверхностном слое резко снижаются, что соответствует общей картине тритиевых выпадений в осадках.

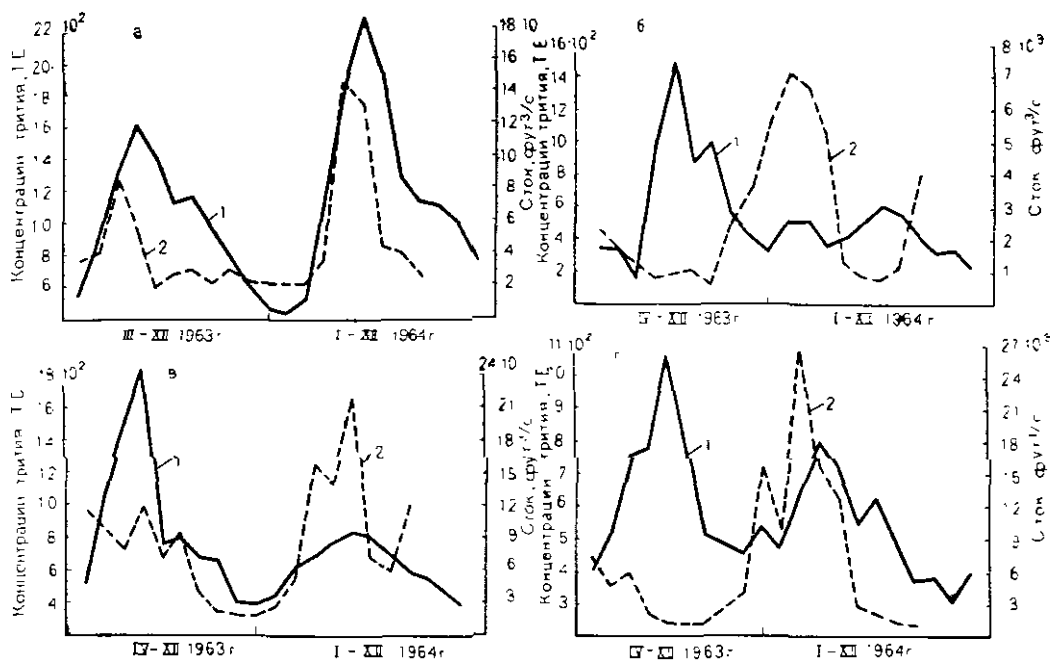


рис. 52. Изменение концентрации трития [332] в атмосферных осадках (1) и в реках (2); Колорадо (а), Нью-Йорк (б), Арканзас (в), Потомак (г) [332]

Картина изменения концентраций трития в поверхностном слое и по глубине в Атлантическом океане представлена на рис. 51 [294]. Как и для Тихого океана, здесь характерно широтное распределение трития в поверхностном слое воды с максимумом на средних широтах северного полушария. Минимальные концентрации трития приходится на экваториальную зону (не более 1—3 Т. Е.) и, очевидно, близки к естественному уровню (до испытания термоядерного оружия). Глубина слоя смешения трития также возрастает с широтой от 100 м у экватора до нескольких сот метров в высоких широтах. Абсолютные значения тритиевых концентраций для Тихого океана выше, чем для Атлантического, очевидно, за счет более интенсивного вертикального смешения.

Поверхностные воды континентов представляют многочисленные реки, озера и искусственные водохранилища. Поскольку их режим питания и стока зависит исключительно от режима выпадения атмосферных осадков и местных геолого-географических условий водосбора, то концентрации трития в поверхностных водах континентов в принципе повторяют их содержание в выпадающих атмосферных осадках.

На рис. 52 показаны кривые изменения концентраций трития за 1963—1964 гг. для рек Колорадо, Нью-Йорк, Арканзас и Потомак, по данным наблюдений геологической службы США [332]. Из рисунка видно, что пик трития в атмосферных осадках 1963 г. (кривая 1) повторяется и в водах всех рек (кривая 2). При этом время добегания пика в реках, связанное с геолого-географическими условиями их питания, может изменяться от нескольких дней или даже часов для горных районов (см. рис. 52, а) до года и более для равнинных условий (см. рис. 52, в). Среднее время добегания индикатора из водосборного бассейна в поток является важным параметром реки, характеризующим дренажные свой-

ства и емкость бассейна. Этот параметр, а также общий характер изменения содержания трития в потоке и в атмосферных осадках во времени позволяют оценить время пребывания трития в дренирующем бассейне и, следовательно, рассчитать время водообмена. По расчетам Брауна [188], время пребывания трития в бассейне р. Оттава составляет 3,7 года. Э. Эрлксон [225] рекомендует использовать данные измерений содержания трития в осадках и в реках для получения времени добегания воды отдельных составляющих речного бассейна, необходимого для расчета стока.

При наблюдениях за изменением концентраций трития в р. Оттава после 1963 г. отмечено, что сезонные изменения трития постепенно уменьшались и стали практически незаметными, из-за изменения его отношения в поверхностном и подземном стоке. Анализ кривой стока за 1964—1969 гг. показал, что 3/4 подземного стока за 1964 г. имеет время пребывания воды в дренирующем бассейне, равное одному году, остальная четверть — 6 лет [188].

Опыт использования рядом авторов многолетних данных о содержании трития в атмосферных осадках, реках и снежном покрове в долинах рек показал, что они являются весьма ценным и незаменимым материалом для расчетов водного баланса речных бассейнов [188, 225, 361].

Условия поступления трития в подземные воды непосредственно связаны с условиями и режимом их питания за счет инфильтрации части поверхностного стока через зону аэрации и перетекания из одного водоносного горизонта в другой. Наиболее короткое время поступления атмосферных осадков и поверхностных вод в подземные возможно лишь при наличии между ними прямой гидравлической связи, которая имеет место в районах развития тектонических разломов, трещиноватых и закарстованных пород, гравийно-галечных отложений.

Абсолютное датирование подземных вод по тритию, которое характеризует время их оборота за счет поступления атмосферных осадков или поверхностных вод с одной стороны и расхода за счет подземного стока, испарения и транспирации — с другой, было возможно до начала термоядерных испытаний, когда его содержание в природе находилось в равновесном количестве. Однако в тот период работы по изучению природного трития и его использованию в гидрологии и гидрогеологии только начинались. Поэтому методом тритиевого датирования подземных вод, основанным на использовании закона его радиоактивного распада, воспользоваться не удалось.

В последующие годы, когда содержание природного трития в атмосфере и гидросфере было смазано поступлениями в атмосферу больших количеств бомбового трития, возможности абсолютного датирования подземных вод по тритию были утрачены. Они сохраняются для подземных вод, возраст которых старше 1952 г., т. е. тех вод, обмен которых продолжается с участием природных, добомбовых концентраций трития. Однако в этом случае требуется знание природных (до 1952 г.) концентраций трития в атмосферных осадках для данного района исследований. Такие данные можно получить в весьма приближенном виде путем экстраполяции ограниченного количества измерений, выполненных до термоядерных испытаний в атмосфере. В то же время обширные исследования тритиевых выпадеций в осадках в глобальном масштабе, выполненные за последние 12 лет, позволяют использовать полученные данные для изучения процессов движения подземных вод во времени с несколько иных позиций.

Поступление трития в атмосферу в течение десятилетнего периода испытаний термоядерного оружия имело характер отдельных импульсов, которые соответствовали мощным одиночным или сериям умеренных взрывов. Выпадения трития в течение этого и последующего периода следовали за его поступле-

нием в атмосферу также в виде отдельных импульсов, различающихся по величине в пределах среднегодового цикла. Проследивание за перемещением атмосферных вод в подземной гидросфере с соответствующими тритиевыми метками времени является основой для решения различных временных задач при изучении динамики подземных вод.

Исходным материалом для рассмотрения задач о перемещении тритиевых меток в подземных водах во времени являются данные систематических измерений концентраций трития в атмосферных осадках для изучаемого района. Поступление трития в подземные воды определяется условиями их питания.

Наиболее типичным случаем питания первого от поверхности водоносного горизонта является инфильтрация поверхностной влаги через зону аэрации [113]. Здесь, как правило, из годового цикла атмосферных осадков весенне-летняя составляющая, в которой содержатся максимальные концентрации трития, не достигает водоносного горизонта. Эта часть годовых осадков расходуется главным образом на испарение — транспирацию и частично на питание поверхностных водоемов. Для этих же целей расходуется и часть запасов подземных вод. В осенне-зимний период и ранней весной, когда концентрации трития в осадках минимальны, расход выпадающих осадков на испарение — транспирацию минимальный. В этот период происходит пополнение запасов подземных вод. Таким образом, в данном случае концентрации трития, поступающего в подземные воды, будут ниже среднегодового содержания его в атмосферных осадках.

В районах, где источником питания подземных вод являются весенне-летние осадки (например, в аридной зоне), концентрации тритиевых поступлений в водоносный горизонт будут соответствовать среднегодовым или максимальным в осадках.

Кроме указанного фактора, на уровень содержания трития, поступающего в подземные воды, оказывают существенное влияние годичный цикл колебания температуры и условия промерзания и оттаивания верхнего слоя грунта, состав грунтов зоны аэрации, почвенный покров, характер растительности и режим ее вегетации.

С учетом всех факторов, определяющих режим питания грунтовых вод, содержание поступающего трития может колебаться от минимальных до максимальных значений. Поэтому для решения практических задач необходим учет конкретных условий данного района исследований.

По опытным данным Мюнниха [295], который проводил исследования в долине Рейна, датирование неглубоко залегающих грунтовых вод по бомбовому тритию можно производить с достаточной точностью, если грунты зоны аэрации, а также сам водоносный пласт достаточно однородны по составу и свойствам. Изменение распределения трития по профилю во времени в зоне аэрации для лёссовидного суглинка и в водоносном пласте в мелко- и среднезернистых песках показано на рис. 53, а, б. По тритиевому методу средняя величина питания грунтовых вод в мелкозернистых песках составляет 200 мм/год, что хорошо согласуется с измерениями другими методами. Эта величина определяется: по скорости продвижения переднего, пикового фронта трития и по суммарному содержанию трития по профилю [124].

Распределение содержания трития по глубине водоносного пласта быстро падает в связи с его смещением в слое за счет гидродинамической дисперсии и молекулярной диффузии, а также за счет естественного радиоактивного распада. По данным вышеприведенных опытов [295] на глубине 5—6 м ниже уровня грунтовых вод содержание трития в воде падает почти на два порядка.

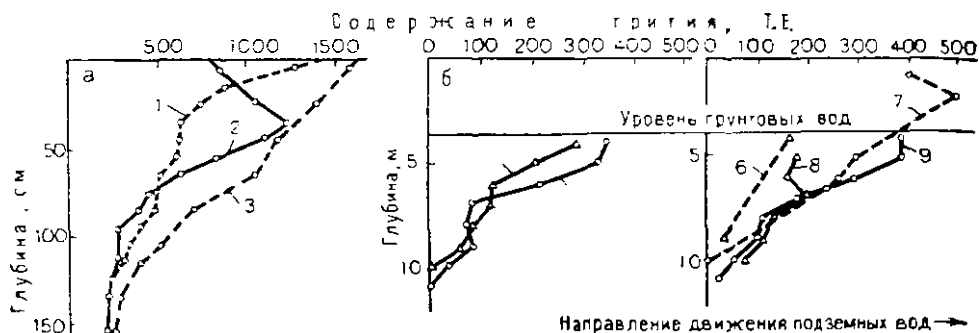


Рис. 53. Характер изменения распределения трития во времени в зоне аэрации [295]: а — для лессовидного суглинка; б — для мелко- и среднезернистых песков водоносного пласта. 1 — 25 июля 1963 г.; 2 — 29 ноября 1963 г.; 3 — 28 августа 1964 г.; 4 — сентябрь 1967 г.; 5 — декабрь 1967 г.; 6 — июль 1965 г.; 7 — октябрь 1966 г.; 8 — июль 1967 г.; 9 — декабрь 1967 г.

Поступление трития в подземные воды глубоких водоносных горизонтов определяется временем их водообмена с поверхностными водами. Это время не может превышать 30—50 лет — предела датирования по тритию. Обычно перетекание воды из одного водоносного горизонта в другой в равнинных областях происходит во времени весьма медленно. Поэтому в нижележащих водоносных пластах, не имеющих прямой гидравлической связи с поверхностными водами, тритий или отсутствует полностью, или его концентрации весьма низкие.

При наличии у глубокозалегающих водоносных пластов хорошей гидравлической связи с поверхностными водами (например, в горных районах и предгорных равнинных областях) условия систематического поступления в них трития обеспечиваются. Эти условия создают основу для датирования таких подземных вод по тритию и позволяют оценивать время их водообмена.

Рядом авторов производились измерения содержания трития в подземных водах до глубин в несколько сот метров. Эти исследования выполнялись в различных гидрогеологических условиях: в предгорьях Альп в Венском бассейне, в геотермальных районах Новой Зеландии и Исландии, в области развития известняков и доломитов Трансваальской системы в Южной Африке и др. Было найдено, что содержание трития с глубиной быстро падает. Сезонных вариаций трития по глубине водоносного пласта не наблюдается, что свидетельствует о непрерывном пополнении водоносного пласта в течение года с определенной скоростью. Наблюдаются значительные вариации в содержании трития для различных скважин, расположенных в пределах одного бассейна на относительно небольшом расстоянии друг от друга, что свидетельствует о различных условиях питания водоносного пласта и различной скорости водопритока. При исследовании геотермальных районов была установлена возможность оценки скорости поступления поверхностных вод в зону нагрева и времени водообмена.

Изучение содержания трития в подземных водах дает ценную информацию об условиях питания водоносных пластов, об их взаимосвязи, о скорости и времени водообмена подземных вод, об их возрасте в пределах времени распада трития.

Радиоуглерод в природных водах

Углерод всегда играл важную роль в геохимических процессах, протекавших в верхних оболочках Земли и в первую очередь при формировании осадочной оболочки Земли и эволюции биосферы. Радиоактивный углерод C^{14} , используемый в качестве индикатора различных природных процессов, и в том числе движения природных вод и их возраста, образуется в атмосфере при взаимодействии вторичных нейтронов главным образом с азотом по реакции:



Сечение этой реакции составляет в среднем 1,7 барна. В табл. 35 приведены основные реакции образования радиоуглерода в атмосфере.

Сечение реакции тепловых нейтронов на кислороде O^{16} составляет 0,0017 барн. Остальные реакции имеют еще меньшее сечение.

Образующийся радиоуглерод обычно в течение нескольких часов окисляется до $C^{14}O_2$ в атмосфере, где устанавливается примерно одинаковый изотопный состав для всего углерода. Общее равновесное количество радиоактивного углерода на Земле (в атмосфере, гидросфере, биосфере) можно подсчитать теоретически. По расчетам У. Либби [282], оно составляет 81 т, по данным Тала и других исследователей, 60–75 т, что эквивалентно активности, примерно равной $3 \cdot 10^8$ кюри.

Несмотря на то что вариации плотности потока вторичных нейтронов от экватора к полюсам имеют коэффициент до 3,5, C^{14} на Земле распределяется достаточно равномерно. Экспериментальные данные показывают, что его вариации в высотном и широтном плане в различных объектах не превышают 3–5%. Поскольку за последние несколько десятков тысяч лет содержание углерода, находящегося в обороте на Земле, не изменилось, можно оценить его среднюю удельную активность по C^{14} . Основными углеродными резервуарами являются океан, биосфера и атмосфера (табл. 36).

По расчетам удельная активность C^{14} около 17 расп./мин на 1 г углерода. Многочисленные сравнительные исследования показали [282], что удельная активность C^{14} в биосфере для различных географических районов и условий нахождения

Таблица 36
КОЛИЧЕСТВО УГЛЕРОДА НА ЗЕМЛЕ

Резервуары	Количество углерода, г/см ²	
	По У. Либби [282]	По У. Руби [315]
Океанические карбонаты	7,25	6,95
Океаническое растворенное органическое вещество	0,59	—
Биосфера	0,33	—
Живые организмы и нераспавшееся органическое вещество	—	0,775
Атмосфера	0,12	0,125
В с е г о	8,3	7,85

Таблица 35

РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИОУГЛЕРОДА
В АТМОСФЕРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВТОРИЧНЫХ
НЕЙТРОНОВ

Реакции	Теплота больше О-экзотермы	Относительное распространение изотопа (для $N^{14}=1$)	Относительная скорость образования в атмосфере
$C^{13}(n, \gamma)C^{14}$	+8,17	$0,23 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
$N^{14}(n, p)C^{14}$	+0,626	1,0	1,0
$N^{14}(n, d)C^{14}$	+7,98	$0,37 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
$O^{16}(n, He^3)C^{14}$	+14,6	0,269	$2,7 \cdot 10^{-3}$
$O^{17}(n, \alpha)C^{14}$	+1,02	$0,99 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
N^{20}, N^{21} (расщепл.) C^{14}		$0,12 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$

колеблется от 14 до 16 расп./мин на 1 г для континентальных образцов и от 13 до 17 расп./мин на 1 г для океанических образцов. В среднем она составляет 15,3 расп./мин на 1 г. Для океанических карбонатов эта величина равна 16,0 расп./мин на 1 г, т. е. примерно на 5% выше, чем для биогенного C^{14} .

В океане содержится основная масса участвующего в обороте углерода в виде растворенной углекислоты, карбонатов и бикарбонатов. Фиксированное количество углерода в биосфере мало. Причем более 90% его содержится в океаническом планктоне. Живое органическое вещество после его отмирания подвергается распаду. Оборот углерода в биосфере около 300 лет. Этот процесс можно наблюдать на примере биогенных океанических осадков, большая часть из которых, не достигая дна, растворяется.

Кроме углерода общего обменного резервуара в разбавлении и смешении космического радиоуглерода принимает участие углерод осадочных пород, где находятся его главные земные запасы. Осадочные карбонатные породы, с одной стороны, постоянно формируются, с другой — непрерывно разрушаются и в виде растворов и механических взвесей выносятся в океан. Содержание углерода в осадочных породах оценивается в $2 \cdot 10^{22}$ г. Если процесс образования осадочных карбонатных пород имел место в течение последних 3 млрд. лет при переменной скорости их формирования в различные эпохи, то при различных оценках получаем, что менее 3% C^{14} будет постоянно участвовать в этом процессе.

Важным вопросом в использовании радиоуглеродного датирования является эффективность смешения C^{14} в основных резервуарах во времени. Однородность распределения C^{14} в резервуаре может быть достигнута лишь в том случае, если время смешения будет малым по сравнению с временем жизни C^{14} . В биосфере это время явно небольшое — 300 лет. Условия смешения атмосферы также весьма хорошие. Время смешения Атлантического океана составляет не более 2000 лет, Средиземного моря — около 100 лет и Черного моря — около 2500 лет. Другим аргументом в пользу полного смешения океана является найденная величина теплового потока с океанического дна, которая, как и для земной коры, равна 30 кал/см² в год [282]. Если найденная величина теплового потока со дна океана верна, то признак отсутствия тепловой инверсии у дна говорит о хорошем смешении океана в рамках шкалы радиоуглеродного времени. Важное значение в проблеме радиоуглеродного датирования имеет постоянство скорости образования радиоуглерода и постоянство количества стабильного углерода в обменном резервуаре. Это постоянство зависит от [335]: а) изменения интенсивности космического излучения в связи с активностью Солнца; б) изменения магнитного диполя и магнитного поля Земли; в) климатических изменений на Земле. У. Либби отмечает [280, 282], что существенных поправок на указанные факторы вводить не требуется, так как период жизни C^{14} относительно небольшой ($T_{1/2} = 5730$ лет). Хотя в периоды похолодания в ледниковые эпохи содержание стабильного углерода в океане снижается и удельная активность C^{14} в связи с этим может повышаться на 5—10%. Содержание живого органического вещества не оказывает существенного влияния на удельную активность радиоуглерода (ее удельный вес в природе очевидно никогда не был велик).

За последние 100 лет в атмосфере Земли стало заметно увеличиваться содержание CO_2 в связи с промышленным сжиганием ископаемого топлива (угля, нефти, газа). Данный процесс получил название «промышленного эффекта», или «эффекта Зюсса», который повлек за собой некоторое разубоживание (до 3% для северного полушария) C^{14} [260]. Однако в основном природное равновесие

в содержании C^{14} , в последние два десятилетия установилось за счет термоядерных взрывов в атмосфере. В результате ядерных испытаний содержание C^{14} в атмосфере возросло более чем в два раза, а в биосфере оказалось выше, чем в океане

Распределение радиоуглерода в атмосфере и в океане

По данным различных авторов [229], во время ядерных испытаний в атмосферу Земли было выброшено до $6 \cdot 10^{28}$ атомов C^{14} . Поскольку до ядерных испытаний содержание C^{14} в атмосфере оценивалось в $4,1 \cdot 10^{28}$, то, следовательно, вместе с бомбовым C^{14} содержание его возросло в 2,5 раза. По отношению к общему равновесному содержанию на Земле $2,2 \cdot 10^{30}$ атомов бомбовая величина составляет 2,5%, (табл. 37).

Были предприняты многочисленные экспериментальные исследования (до тысячи образцов) по измерению содержания C^{14} в тропосфере и стратосфере как в широтном, так и в меридиональном направлениях [229, 296, 308, 333]. На рис. 54 представлены наиболее представительные результаты этих исследований, обобщенные по данным различных авторов [229] для тропосферного CO_2 с 1963 г. по 1966 г. На рисунке видны четкие сезонные вариации концентраций C^{14} в северном полушарии и значительный широтный градиент изменения концентраций в 1963 г. Однако этот градиент быстро падал и к 1967 г. снизился почти до нуля. Оба эти эффекта являются следствием сезонных вариаций в поступлении бомбового C^{14} из стратосферы в тропосферу и меридионального смещения тропосферы. Наиболее интенсивные поступления C^{14} в тропосферу, как и для трития, отмечаются весной и ранним летом. В это же время происходит наиболее эффективное его смещение в меридиональном направлении.

В отличие от осколков ядерных взрывов, которые обычно быстро выпадают из тропосферы с атмосферными осадками, CO_2 сравнительно длительное время пребывает в тропосфере. Поэтому уровни бомбового C^{14} в тропосферном воздухе были наиболее высокие в средних широтах северного полушария и достигли максимальных концентраций поздним летом.

Таблица 37

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ C^{14} ПРИРОДНОГО И ОБРАЗОВАВШЕГОСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЯДЕРНЫХ ВЗРЫВОВ НА КОНЕЦ 1962 г. [229]

Резервуар	Всего углерода, г	C^{14} до 1950 г., атом г С	C^{14} природ- ный атом $\cdot 10^{27}$	C^{14} бомбовый, атом $\cdot 10^{27}$
Атмосферный CO_2	$6,8 \cdot 10^{17}$	$6,07 \cdot 10^{10}$	41	54
Континентальная биосфера	$3,1 \cdot 10^{17}$	$5,85 \cdot 10^{10}$	18	< 1
Гумус	$1,1 \cdot 10^{18}$	$< 5,8 \cdot 10^{10}$	< 64	< 1
Океаническая биосфера (живая)	$3 \cdot 10^{15}$	$6,0 \cdot 10^{10}$	0,2	$< 0,1$
Океанические неразложившиеся остат- ки	$2 \cdot 10^{16}$	$6,0 \cdot 10^{10}$	1	$< 0,1$
Растворенное органическое вещество в океане	$8 \cdot 10^{17}$	$5,3 \cdot 10^{10}$	42	< 1
Неорганическое вещество в океане:				
выше 100 м	$1 \cdot 10^{18}$	$5,8 \cdot 10^{10}$	58	~ 3
ниже 100 м	$3,8 \cdot 10^{18}$	$5,1 \cdot 10^{10}$	1940	~ 1
Всего	$42 \cdot 10^{18}$		~ 2160	~ 60

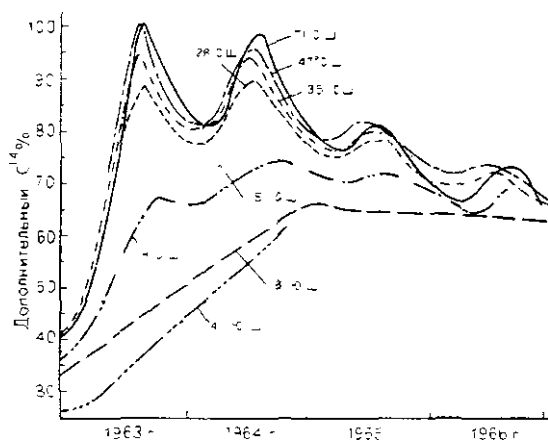


Рис. 54. Изменения концентраций C^{14} в тропосферном CO_2 во времени [229]

попаузы на высоких широтах ведет к резкому уменьшению объемов тропосферного воздуха на градус широты по сравнению с его значениями в экваториальном регионе. В связи с этим при одном и том же поступлении C^{14} из стратосферы его удельная активность в высоких широтах будет значительно выше, чем в низких.

На рис. 55 приведены данные об изменении во времени абсолютных количеств бомбового радиоуглерода в тропосфере, стратосфере и в целом в атмосфере для северного и южного полушария. Из рис. 55 видно, что при снижении количества C^{14} в северном полушарии в 1963—1965 гг., в южном полушарии происходило его нарастание. Расчет изменений полных количеств C^{14} в атмосфере на основе экспериментальных данных показывает, что его содержание уменьшается с полугодием времени, равном 3,3 года. Скорость уменьшения содержания бомбового C^{14} в стратосфере будет пропорциональна разнице в его концентрациях для стратосферы и тропосферы.

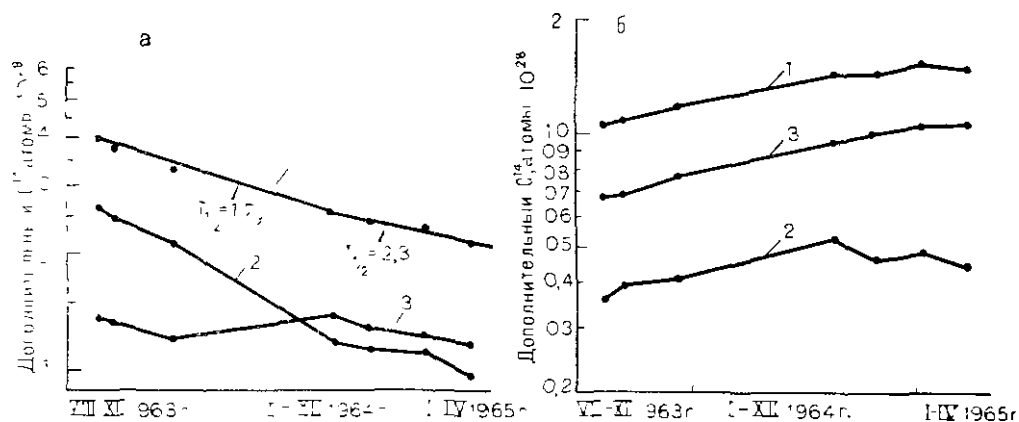


Рис. 55. Изменение общего количества бомбового C^{14} во времени для северного (а) и южного (б) полушарий [229]:

1 — для всей атмосферы, 2 — для стратосферы, 3 — для тропосферы

Меридиональное смещение C^{14} идет в южном направлении в сторону южного полушария. Ежегодно с сентября по февраль уровень C^{14} в северных широтах падал, а в южных широтах рос до середины 1966 г. Такой процесс продолжался до тех пор (1966 г.), пока вся тропосфера не стала полностью однородной в отношении C^{14} .

А. Фэрхолл [229] отмечает, что при сравнении широтных изменений в концентрациях C^{14} (см. рис. 54) следует учитывать относительные объемы тропосферного воздуха, участвующего в циркуляции на разных широтах. Схождение меридианов и снижение тро-

Уменьшение содержания бомбового C^{14} в атмосфере происходит за счет поглощения его земной биосферой и обмена CO_2 атмосферы и поверхности океана. Последний источник наиболее важный, поскольку более 80% атмосферного CO_2 ежегодно обменивается с океаническим и около 20% обращается через континентальную биосферу. Учитывая роль океана в поглощении бомбового C^{14} , были предприняты значительные исследования по измерению его содержания в океанических поверхностных и глубоких водах [179, 230, 299, 308]. В отличие от атмосферы, где смешение C^{14} происходит относительно быстро (менее чем в десять лет), процесс смешения в океане более длительный и сложный. Радиоуглеродный метод оказался весьма эффективным для изучения таких океанографических процессов, как смешение океанических вод и их глобальная циркуляция.

На рис. 56 в изолиниях показана картина изменения относительного содержания радиоуглерода для поверхностных вод Тихого океана (между 140° з. д. и 170° в. д.), составленная по данным разных авторов Г. Бином и Г. Зюссом [179]. Характер изменения концентраций C^{14} в атмосфере для северного и южного полушарий в принципе сохраняется и для поверхностных вод Тихого океана. Однако здесь заметно и влияние перемещения океанических вод — резко выделяются области выхода глубинных вод с низким содержанием C^{14} на поверхность у экватора и у 40° с. ш.

На рис. 57 показано изменение относительных концентра-

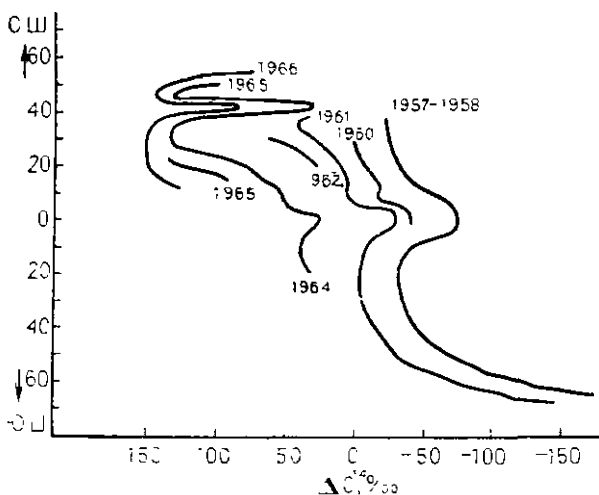


Рис. 56. Изменение относительных концентраций C^{14} для поверхностных вод Тихого океана (между 140° з. д. и 170° в. д.) за 1957—1966 гг. [179]

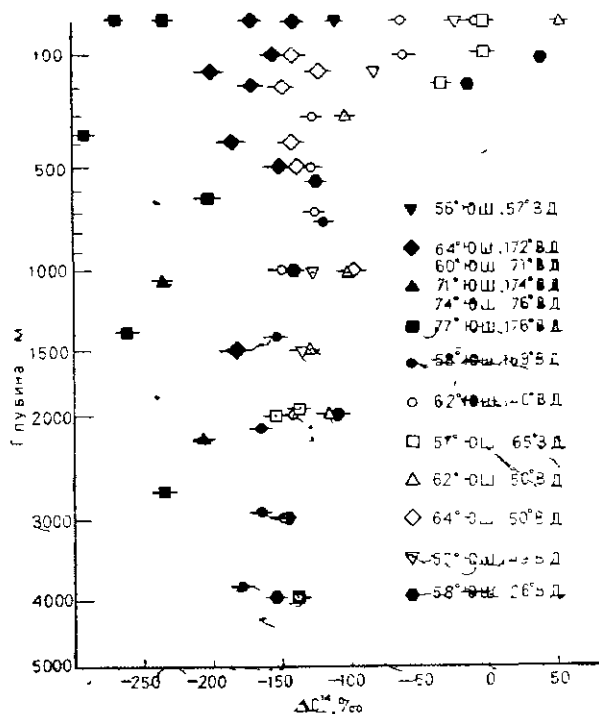


Рис. 57. Распределение C^{14} по глубине океана для южных широт за 1958—1969 гг.

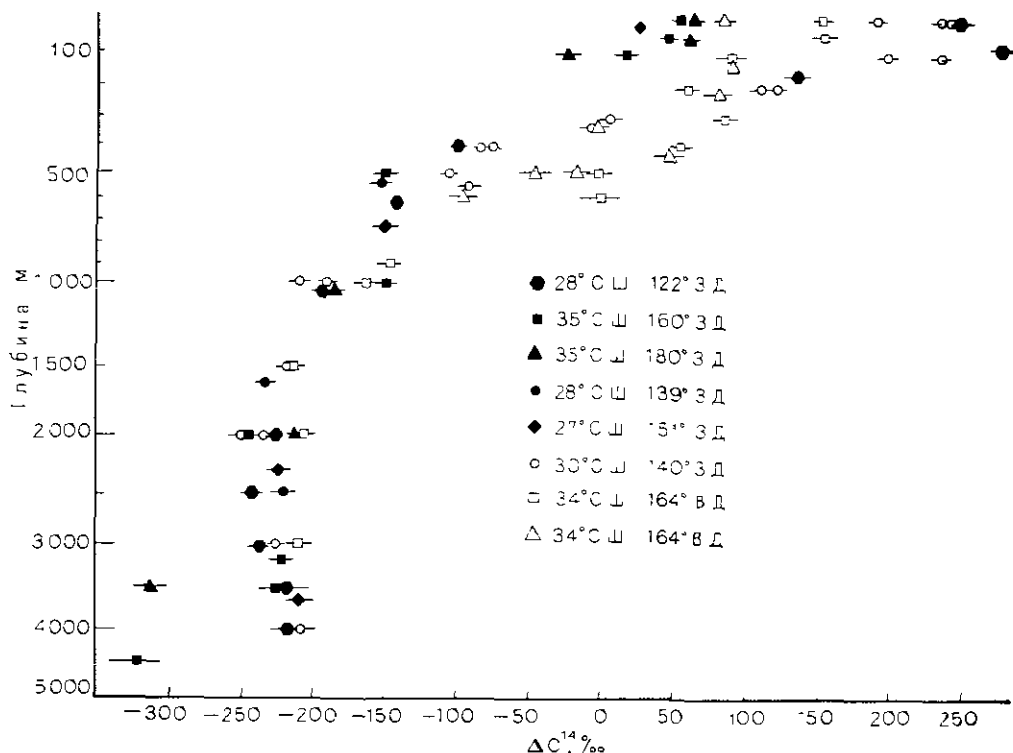


Рис. 58. Распределение C^{14} по глубине Тихого океана для низких широт северного полушария за 1958—1970 гг.

ций C^{14} по глубине океана для высоких южных широт. На рис. 58 представлены экспериментальные данные для разреза по глубине Тихого океана в его низких широтах. Эти данные были получены во время экспедиций с 1958 по 1970 г. Броккером, Бинном, Рафтером и А. Фэрхоллом [230].

При рассмотрении экспериментальных данных предполагается, что относительное природное содержание C^{14} в океане до 1950 г. составляло 50%. Однако интенсивное сжигание ископаемого топлива в последнее столетие и разбавление атмосферного и океанического радиоуглерода перерадиоактивным CO_2 должно было снизить содержание C^{14} в океане и особенно в верхнем его слое до 40%. Сравнивая последнее значение с приведенными на рис. 54 и 55, можно заключить, что океанический углерод обогащен C^{14} повсеместно за счет обмена океанического и атмосферного CO_2 . Это обогащение в различных регионах составляет 10—30%. Процесс достижения равновесия по C^{14} между атмосферой и океаном развивается во времени по мере поступления C^{14} из стратосферы в тропосферу и в поверхностный слой океана. По расчетам А. Фэрхолла [230] этот процесс будет продолжаться еще 45 лет. По его же расчетам абсолютные концентрации C^{14} в океанической воде до 1950 г. составляли $1,4 \cdot 10^9$ атом/л для всех глубин, откуда градиент концентрации C^{14} по глубине равен нулю. Постоянный баланс C^{14} в океане поддерживается в результате непрерывного его поступления туда из верхнего смешивающего слоя за счет выпадения в осадок органических карбонатов, которые растворяются на глубине. По распределению концентраций

C^{14} в океанических водах можно экспериментально изучать проблемы океанических течений, а также закономерности и время смещения океанических вод.

Основные предпосылки датирования по радиоуглероду подземных вод

Метод датирования органических проб по радиоуглероду был развит в работах У. Либби [282]. Идея этого метода состояла в том, что все живые организмы в результате протекающего в них обмена веществ содержат в себе равновесные относительно атмосферы содержания углерода-14. После смерти, т. е. со времени прекращения массообмена с окружающей средой, количество радиоуглерода должно убывать во времени, подчиняясь закону радиоактивного распада:

$$c_t = c_0 e^{-\lambda t}, \quad (92)$$

где c_t — концентрация радиоуглерода ко времени t ;

c_0 — равновесная концентрация радиоуглерода в живых организмах;

λ — константа распада радиоуглерода.

Из уравнения (92) возраст образца можно рассчитать по формуле

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{c_0}{c_t} \quad (93)$$

или

$$t = \frac{T_{1/2}}{0,693} \ln \frac{c_0}{c_t}, \quad (94)$$

где $T_{1/2}$ — период полураспада радиоуглерода;

$$\lambda = 0,693/T_{1/2}.$$

Период полураспада $T_{1/2}$ радиоуглерода равен 5568 ± 30 лет. Это среднее значение из трех параллельных независимых определений, сделанных в разных лабораториях в 1949—1950 гг. В 1962 г. на конференции в Кембридже вопрос о периоде полураспада радиоуглерода пересмотрен и принята новая величина, равная 5730 ± 40 лет. Однако для стандартизации всех возрастных радиоуглеродных данных при расчетах предложено оставить прежнюю величину. Чтобы перейти к новому значению периода полураспада, нужно все значения возраста, рассчитанные по периоду полураспада, равному 5568 лет, умножить на коэффициент 1,03.

Определение возраста с помощью радиоуглерода содержит ряд допущений, главные из которых следующие:

1) интенсивность космического излучения и, как следствие, концентрация радиоуглерода в атмосфере оставалась постоянной по крайней мере в пределах радиоуглеродной возрастной шкалы (0—80 тыс. лет);

2) время обмена атмосферного углерода с земным значительно меньше периода полураспада углерода-14 и постоянно во времени;

3) изотопный состав исследуемых образцов не должен изменяться за счет вторичных процессов с момента их вывода из равновесного углеродного цикла. Это равносильно тому, что содержание радиоуглерода в образце должно обязательно убывать лишь за счет радиоактивного распада.

В реальных условиях указанные допущения выполняются не совсем строго, хотя в большинстве случаев величины возрастов, полученные по радиоуглероду, хорошо согласуются со значениями возрастов, установленными другими методами.

УГЛЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ РАДИОУГЛЕРОДА В НЕКОТОРЫХ ОБРАЗЦАХ ДЕРЕВЬЕВ

Образцы	Геомагнитная широта	Удельная активность C^{14} , расп. мин на 1 г углерода
Белая ель (Юкон)	60° с. ш.	14,84 ± 0,30
Ясень (Швейцария)	49° с. ш.	15,47 ± 0,30
Вереск (Сев. Африка)	40° с. ш.	14,47 ± 0,44
Неизвестное дерево (Панама)	20° с. ш.	15,94 ± 0,51
Эбеновое дерево (Маршалльские о-ва)	0°	14,53 ± 0,60
Бук (о-в Огненная Земля)	45° ю. ш.	15,37 ± 0,49
Эвкалипт (Новый Южный Уэльс, Австралия)	45° ю. ш.	16,31 ± 0,43

С гидрогеологической точки зрения все поверхностные и неглубокозалегающие грунтовые воды, находящиеся в динамическом равновесии с атмосферой, должны иметь постоянное (равновесное) содержание радиоуглерода независимо от времени их реального существования. Поступая в пограничные части водоносного горизонта, поверхностные воды теряют связь с атмосферой. Количество радиоуглерода в них должно уменьшаться за счет его радиоактивного распада. Сравнивая концентрацию радиоуглерода в подземных водах (c_t) с содержанием C^{14} в водах, находящихся в равновесии с атмосферой (c_0), по формуле (94) можно рассчитать время, прошедшее с момента поступления воды в водоносные комплексы, где массообмен с атмосферой практически отсутствует. Из вышеизложенного очевидно, что понятие «радиоуглеродный возраст» применительно к подземным водам имеет большую неопределенность, чем для других объектов, датируемых по углероду-14. Химический состав подземных вод, как правило, претерпевает изменения в результате их взаимодействия с водовмещающими породами, кроме того в водоносных комплексах может происходить смешение «разновозрастных» вод. Все эти факторы значительно затрудняют интерпретацию радиоуглеродных данных и приводят к неоднозначным результатам. Изучение формирования изотопного состава карбонатной системы природных вод является коренным вопросом датирования подземных вод по радиоуглероду.

В а р и а ц и и концент р а ц и й радиоуглерода в различных природных объектах. В табл. 38 приводятся некоторые результаты измерений удельной активности природного углерода по данным У. Либби [282].

Среднее значение удельной активности C^{14} по серии измерений, обработанных У. Либби, составляет 15 ± 1 расп./мин на 1 г.

Согласно исследованиям Г. Зюсса, удельная активность радиоуглерода составляет $14,7 \pm 0,4$ расп./мин на 1 г. Получены также более низкие величины удельной активности C^{14} [117]. С учетом эффекта Зюсса, как уже отмечалось выше, получены различные пределы вариаций удельной активности C^{14} от ~ 1,5% до ~ 3,5% [260].

У. Либби [282] считает, что радиоактивность образцов, отобранных в 1954 г., приблизительно на 3% ниже, чем в годовых кольцах древесины, произрастающей ранее середины XIX века. Углерод с активностью, равной активности образцов середины XIX века (в пересчете на 1950 г.), называется «современным».

Из данных У. Либби по радиоактивности растений, произраставших на разных широтах (см. табл. 38), не наблюдается широтного хода изменений удельной активности радиоуглерода, несмотря на то что скорость генерации

СОДЕРЖАНИЯ И СКОРОСТИ ГЕНЕРАЦИИ УГЛЕКИСЛОТЫ В НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ РЕЗЕРВУАРАХ

Объекты	Количество, т	Объекты	Количество, т
Содержание CO_2		Годовая продукция CO_2	
Суммарная масса углерода в мировом океане в пересчете на CO_2	$136 \cdot 10^{12}$	Количество, связываемое растительностью	$9,36 \cdot 10^{10}$
Количество CO_2 в мировом океане в гидролизованном и свободном состоянии *	$64 \cdot 10^{12}$	Масса, выделяемая при корневом дыхании травяной и древесной растительностью	$7,15 \cdot 10^{10}$
Общая масса углекислоты в атмосфере	$2,04 \cdot 10^{12}$	Количество, выделяемое почвенными беспозвоночными	$3,7 \cdot 10^9$
Масса гумуса в почвенном покрове толщиной в 1 м в пересчете на CO_2	$4,35 \cdot 10^{12}$	Количество, выделяемое бактериями	$51,4 \cdot 10^9$
Масса CO_2 в газах педосферы и верхней части коры выветривания (слой до средней глубины залегания грунтовых вод ~12 м)	$1,75 \cdot 10^{10}$	Количество, выделяемое грибами	$8,8 \cdot 10^8$
Масса CO_2 в водоемах суши	$0,75 \cdot 10^{10}$	Масса CO_2 в речном стоке из карбонатов почвоматеринской породы	$2,81 \cdot 10^8$
		Масса CO_2 в речном стоке из газовой фазы	$3 \cdot 10^8$
		Масса CO_2 в речном стоке из верхней части коры выветривания	$1,17 \cdot 10^8$

* По данным Э. М. Галимова [36].

C^{14} в приполярных областях в 3,5 раза превышает скорость его образования у экватора. Это обстоятельство связано со сравнительно быстрым обменом воздушных масс в атмосферном резервуаре и быстрым обменом углерода с растворенным углеродом мирового океана.

В табл. 39 приведены содержания и скорости генерации углекислоты в различных резервуарах, определяющих радиоактивность углерода [139]. Из табл. 39 следует, что углерод атмосферы составляет лишь незначительную часть от его количества в мировом океане, в котором преобладает подвижная углекислота.

Между углеродом атмосферы и углеродом мирового океана установилось состояние подвижного равновесия. Средняя продолжительность жизни углерода в атмосфере приблизительно 5—10 лет. Это подтверждается современными исследованиями по скорости обмена радиоактивного углерода, образовавшегося в результате ядерных взрывов.

Таким образом, углерод гидросферы является колоссальным обменным демифирующим резервуаром по отношению к углероду атмосферы. Растворенная в океанах углекислота поддерживает постоянный уровень удельной радиоактивности углерода атмосферы. В других источниках быстрого обмена углекислоты содержатся сравнительно небольшие ее количества.

Удельная радиоактивность углерода океанов меньше, чем удельная радиоактивность углерода атмосферы. Возрасты океанических вод, вычисленные по радиоуглероду, достигают ~1000—1500 лет. [90]. Высказывается предположение, что радиоуглерод в приморских районах может иметь меньшую удельную активность, чем радиоуглерод засушливых районов, расположенных в центральной части континентов. Экспериментально обнаружены значительные отклоне-

ния удельной активности радиоуглерода, содержащегося в различных современных биогенных объектах, от средних величин.

Обсуждается также вопрос о возможных вековых флуктуациях в удельной активности радиоуглерода. Кроме астрофизических факторов (вспышки сверхновых, изменения магнитного поля Земли и т. д.), причинами таких изменений могут быть процессы, связанные со сдвигами в равновесиях между основными земными резервуарами, содержащими углерод. Предполагается, что во время ледниковых периодов уровень мирового океана мог понижаться примерно на 100 м, в связи с этим должна была увеличиться удельная активность радиоуглерода примерно на 10%. С изменением климатических условий также должна была измениться скорость биогенного обмена углекислоты. Причины, вызывающие великие оледенения, объясняются различными гипотезами. Называются факторы космические (изменение прозрачности межзвездного пространства, уменьшение солнечной радиации), астрономические (изменение орбиты Земли, изменение наклона земной оси), геологические (дрейф полюсов и континентов, связь с эпохами горообразования), палеогеографические (увеличение средней высоты континентов, изменение направления течений и циркуляции воды в океанах) и геохимические (колебания содержания углекислоты и водяного пара в атмосфере) [36]. Многие специалисты признают возможность корреляции между солнечной деятельностью и различными явлениями на Земле и, в первую очередь, в земной атмосфере.

С аномалиями в геологических и климатических явлениях коррелируют времена прохождения орбиты Земли и орбиты Солнца через особые точки при их движении в космическом пространстве. Не исключено, что сдвиги в земных процессах являются следствием изменений, происходящих в космосе. В этом освещении многочисленные гипотезы, в которых делаются попытки объяснить причины великих оледенений, не являются противоречивыми и взаимно исключающими друг друга. Наоборот, возможно, что единые космические факторы вызывают сразу несколько следствий в земном и окружающем Землю пространстве и влияют в том числе и на радиоактивность углерода. Несовпадение археологической и радиоуглеродной шкал датирования может быть следствием вековых сдвигов в удельной активности радиоуглерода [71]. Некоторые вопросы, связанные с возможными вековыми изменениями в активности радиоуглерода, рассмотрены А. Л. Девирцем [48], который на основании данных ряда лабораторий построил график зависимости между радиоуглеродным и истинным возрастом за последние 6000 лет. На графике прослеживаются кратковременные вариации активности радиоуглерода с амплитудой 1—3% продолжительностью 100—200 лет и около 1000 лет. Кроме того, наблюдается длительная вариация C^{14} от 2200 до 6000 лет, достигающая $\pm 8,5\%$. В связи с тем что природные источники радиоуглерода могут иметь переменную удельную активность, для унификации всех измерений американским Национальным Бюро Стандартов (NBS) принят эталон радиоуглерода — щавелевая кислота радиоактивностью 14,3 расп./мин на 1 г углерода ($1,176 \cdot 10^{-10}\%$ C^{14}).

Стандарт современного радиоуглерода определен как удельная активность C^{14} в древесине, произраставшей в 1950 г., после введения поправок на изотопное фракционирование и присутствие в атмосфере «индустриального» углекислого газа [336]. За стандарт современного радиоуглерода принята величина удельной активности 95%-ной щавелевой кислоты стандарта NBS, составляющая 13,56 расп./мин на 1 г углерода [301, 336].

Небезынтересным также является вопрос о возможном предельном возрасте, определяемом радиоуглеродным методом. В образцах древесины и в по-

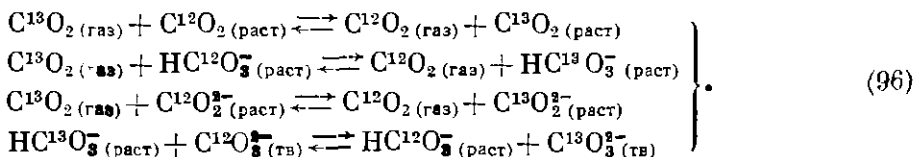
родах содержится азот, а в породах всегда генерируется поток нейтронов, в результате чего может образовываться радиоуглерод. Это обстоятельство ограничивает верхний предел измеряемого возраста. Согласно расчетам, таким пределом для ряда объектов может быть 80—100 тыс. лет [55].

Стабильные изотопы углерода в гидросфере и проблема датирования подземных вод. Поскольку изотопный состав стабильного углерода широко используется для введения поправок на возраст вод, полученный радиоуглеродным методом, рассмотрим также некоторые вопросы, связанные с фракционированием изотопов углерода в природе. Приводимые данные по разделению изотопов углерода взяты из книги Э. М. Галимова [36]. Природный углерод состоит из двух стабильных изотопов C^{12} (98,88%) и C^{13} (1,12%), которые принимают участие, наряду с радиоуглеродом, в многочисленных миграционных циклах. В ходе миграций происходит фракционирование изотопов углерода. Изотопный состав углерода различных объектов зависит от их генезиса. Он характеризуется величиной δC^{13} , которая вычисляется по формуле:

$$\delta C^{13}\% = \left[\frac{(C^{13}/C^{12})_{\text{обр}} - (C^{13}/C^{12})_{\text{ст}}}{(C^{13}/C^{12})_{\text{ст}}} \right] 100\%, \quad (95)$$

где C^{13}/C^{12} — соотношение концентраций изотопов углерода в образце и стандарте*.

Обмен углекислоты между атмосферой и океаном можно описать серией обратимых реакций, в которых происходит фракционирование изотопов углерода:



Экспериментальное изучение констант равновесия реакции изотопного обмена показывает, что изотопные сдвиги в каждой из приведенных реакций направлены в сторону обогащения водного раствора и твердого карбоната, выпадающего из растворов, изотопом C^{13} .

Наблюдаемое в природе разделение изотопов несколько меньше соответствующих вычисленных или экспериментальных констант. Это объясняется отсутствием истинного равновесия в системе атмосфера — океан. На рис. 59 нанесены пределы изменения величины δC^{13} для углерода различных природных резервуаров [36, 203, 257].

Как видно из рис. 59, наиболее обогащены изотопом C^{13} карбонаты, выпадающие из океанических вод. Из этих карбонатов приготовлен изотопный стандарт РДБ-1. По сравнению со стандартом атмосфера обогащена легким изотопом углерода и имеет $\delta C^{13} = -0.7\%$. Растения еще более обогащаются легким углеродом в процессе фотосинтеза. Среднее значение изотопного сдвига для растений $\delta = -2,5\%$. Такой же изотопный состав имеет и почвенная углекислота. Большой сдвиг $\delta C^{13} = -3\%$ наблюдается в нефти, а максимальное обогащение изотопом C^{12} найдено для природного метана, образующегося в осадочных породах ($\delta C^{13} = -8.5\%$).

* За международный стандарт стабильного углерода принят карбонат кальция панциря моллюска белемита из формации Пи-Дп (ПДБ-1). Истинное отношение C^{13}/C^{12} составляет 1.12372‰ [201].



Рис. 59. Содержания стабильных изотопов в различных природных объектах относительно РДБ-1

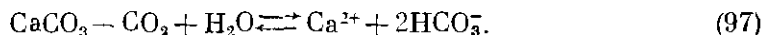
Поскольку константа разделения увеличивается в квадратной зависимости с добавлением каждого нейтрона, соответствующие изотопные сдвиги при разделении изотопов $C^{12} - C^{14}$ будут вдвое больше. Так растительность должна обедняться изотопом C^{14} по сравнению с атмосферой и иметь $\delta C^{14} = -5\%$.

Основные предпосылки, на которых базируется датирование вод по радиоуглероду, следующие:

1) карбонатный состав вод формируется в узкой поверхностной и приповерхностной зонах;

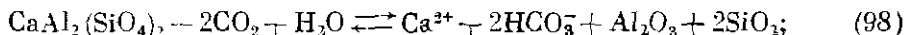
2) при дальнейшем движении вод по коллекторам не происходит или почти не происходит неучтываемого изотопной поправкой изменения изотопного состава углерода за счет взаимодействия раствора с породами. Скорость перемещения бикарбонат-иона и скорость перемещения воды одинаковы.

Формирование изотопного состава карбонатной системы подземных вод. Бикарбонат почвенных растворов образуется [339, 363] в основном в результате растворения известняка под действием двуокси углерода согласно уравнению:

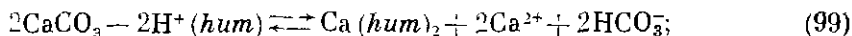
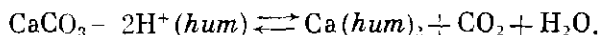


Кроме того, возможны и другие реакции.

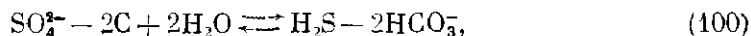
Углекислое выщелачивание силикатных пород:



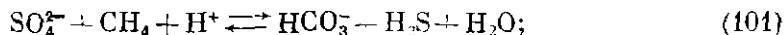
разложение карбоната под действием гуматов



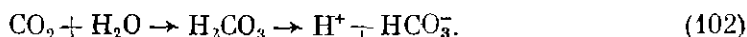
сульфатредукция



окисление углеродсодержащих соединений, например метана:



поступление углерода из атмосферы:



Список различных реакций, протекающих в почвах и в верхних водоносных горизонтах, можно существенно увеличить. Вклад каждой из них недостаточно ясен. Он меняется в зависимости от общих геохимических условий формирования солевого состава воды. Считается, что реакция (97) образования бикарбоната из известняка под действием почвенной углекислоты доминирует. Предполагается, что карбонат кальция, вступающий в эту реакцию, происходит из почвоматеринской породы, т. е. имеет состав, близкий к осадочным карбонатам ($\delta C^{13} = 0\%$) и удельную активность углерода, близкую к нулю. Почвенная углекислота содержит радиоуглерод с современной активностью и имеет $\delta C_{CO_2} = -2.5\%$. Тогда, согласно уравнению (97), бикарбонат в растворе должен иметь радиоактивность вдвое меньшую, чем радиоактивность «современного» углерода (т. е. возраст 5568 лет и изотопный сдвиг $\delta C_{HCO_3}^* = -1.25\%$). Эта схема не противоречит общим балансным расчетам по генерации углерода, выносимого реками (см. табл. 39), согласно которым количество углекислоты в стоке из почвоматеринской породы приблизительно равно количеству углекислоты в стоке из газовой фазы.

Знание первоначального изотопного сдвига $\delta C_{HCO_3}^*$ позволяет следить за его изменением в ходе движения карбоната и вводить поправку на обмен между карбонатом водного раствора и карбонатом водовмещающих пород. Уравнение (94) можно скорректировать, зная $\delta C_{HCO_3}^*$ и δC_{CO_2} , которые определяются масс-спектрометрическим методом:

$$N = \frac{N_0 \delta C_{HCO_3}^{13}}{\delta C_{CO_2}^{13}} e^{-\lambda t}. \quad (103)$$

Несколько иной путь для введения поправки предложен М. Тамерсом [338, 340]. Запишем уравнение:

$$F \delta C_{H_2CO_3}^{14} + (1 + \bar{\mu}) \delta C_{CaCO_3}^{14} = \delta C_{KOHCH_3}^{14} e^{-\lambda t}, \quad (104)$$

где F — доля растворенного карбоната из почвенного воздуха или раствора;

$\delta C_{H_2CO_3}^{14}$ — относительное количество радиоуглерода в растворенном карбонате;

$\delta C_{CaCO_3}^{14}$ — относительное количество радиоуглерода в $CaCO_3$;

$\delta C_{KOHCH_3}^{14}$ — относительное количество радиоуглерода в измеренном водном образце;

$e^{-\lambda t}$ — экспоненциальный фактор.

Из уравнения (97) следует, что половина бикарбоната происходит из $CaCO_3$. Тогда

$$F = \left([C_{\text{общ}}] - \frac{1}{2} [HCO_3^-] \right) / [C_{\text{общ}}], \quad (105)$$

где $[C_{\text{общ}}]$ — общая концентрация углерода в водной пробе;
 $[HCO_3^-]$ — концентрация бикарбонат-иона.

Подставляя (105) в (104) и принимая $\delta C_{CaCO_3}^{14} = 0,00\%$, получим уравнение:

и.и.

$$\frac{[C_{обм}] - \frac{1}{2} [HCO_3^-]}{[C_{обм}]} \delta C_{нач}^{14} = \delta C_{конечн}^{14} \cdot e^{\lambda t}$$

$$e^{-\lambda t} = \left(\frac{\delta C_{конечн}^{14}}{\delta C_{нач}^{14}} \right) \left(\frac{[C_{обм}] - \frac{1}{2} [HCO_3^-]}{[C_{обм}]} \right),$$

$$t = -8035 \ln \left(\frac{\delta C_{конечн}^{14}}{\delta C_{нач}^{14}} \right) + 8035 \ln \left(\frac{[C_{обм}] - \frac{1}{2} [HCO_3^-]}{[C_{обм}]} \right).$$

С учетом экспериментальной поправки на обмен карбонатов водного раствора с углекислым газом воздуха предлагается записывать уравнение для вычисления возраста вод в следующем виде:

$$t = -8035 \ln \left(\frac{\delta C_{кон}^{14}}{\delta C_{нач}^{14}} \right) + \frac{3}{4} 8035 \ln \left(\frac{[C_{обм}] - \frac{1}{2} [HCO_3^-]}{[C_{обм}]} \right) \pm$$

$$\pm \frac{1}{4} 8035 \ln \left(\frac{[C_{обм}] - \frac{1}{2} [HCO_3^-]}{[C_{обм}]} \right). \quad (106)$$

В уравнении (106) коэффициент $3/4$ учитывает экспериментальную поправку на обмен карбонатов воды и воздуха, а член $\pm \frac{1}{4} \cdot 8035 \ln \left(\frac{[C_{обм}] - \frac{1}{2} [HCO_3^-]}{[C_{обм}]} \right)$ эквивалентен экспериментально вычисленному стандартному отклонению при определении возраста. Несмотря на то что в ряде случаев М. Тамерсом продемонстрировано хорошее согласие уравнения (106) с экспериментом, применимость его вызывает ряд сомнений, основные из которых связаны с вопросами формирования изотопного сдвига и радиоактивности почвенной углекислоты и карбоната. Кроме того, в уравнение (106) входит концентрация бикарбонат-иона $[HCO_3^-]$, которая жестко связана с рН среды и зависит от реакций типа (99), (100) и (101). В случае протекания в среде таких реакций, рассуждения, приводящие к выражению (106), теряют смысл.

Экспериментальное изучение изотопного сдвига $\delta C_{HCO_3^-}^{13}$ и удельной активности бикарбонат-иона $n_{HCO_3^-}$ для подземных вод ряда районов северо-восточной части ФРГ [289] показало, что $\delta C_{HCO_3^-}^{13} / \delta C_{CO_2}^{13} > 0,5$ (приблизительно 0,6), т. е. $\delta C_{CO_2}^{13} / \delta C_{HCO_3^-}^{13} \approx -1,5\%$, а отношение удельной активности бикарбонат-иона к удельной активности углекислоты почвы $\frac{n_{HCO_3^-}}{n_{CO_2}} > 0,5$. В среднем эта величина равна 0,8 и имеет значительный разброс. Стандартное отклонение превышает $\pm 5\%$, т. е. вариации в радиоактивности вод существенно превышают наблюдаемый разброс в удельной активности радиоуглерода растений. Рассчитанная поправка по уравнению (103) дает при указанных выше отношениях изотопных сдвигов и удельных активностей начальную удельную активность «современного» углерода $N_0 \frac{\delta C_{HCO_3^-}^{13}}{\delta C_{CO_2}^{13}} > 1$. Это указывает на неприемле-

мость основных исходных предпосылок. Отсюда можно сделать вывод, что простейшая схема, согласно уравнению (97), не соответствует экспериментальным данным и что необходимо применение более сложных моделей.

Авторами работы [289] выдвигается предположение о возможном равновесии между почвенными растворами и углекислотой почвенного газа. Тогда уравнение (97) видоизменяется:

$$x(\text{CaCO}_3) + (x + y + z)(\text{CO}_2) + x(\text{H}_2\text{O}) = 2x(\text{HCO}_3^-) + y(\text{CO}_2) + z(\text{CO}_2), \quad (107)$$

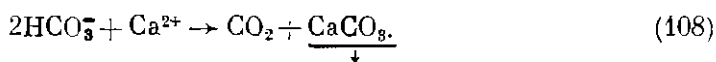
где x — концентрация CO_2 биогенного происхождения;

y — концентрация CO_2 в растворе (концентрация агрессивной углекислоты биогенного происхождения);

z — концентрация CO_2 в почвенных газах, находящаяся в равновесии с водным раствором.

Расчеты показывают, что такое предположение действительно приводит к изменению отношений $\delta\text{C}_{\text{HCO}_3^-}^{13}/\delta\text{C}_{\text{CO}_2}^{13}$ и $n_{\text{HCO}_3^-}/n_{\text{CO}_2}$, находящемуся в более близком соответствии с экспериментальными данными, чем схема, описываемая уравнением (97).

Отмечается и другое осложнение в приведенной схеме генезиса радиоактивности углерода воды. Экспериментально обнаружено, что карбонаты почвенных горизонтов, которые принимают участие в формировании изотопного состава углерода подземных вод, часто содержат значительное количество радиоуглерода. Так, Дж. Вильямс и Х. Полах [371], исследовав содержание радиоуглерода в гумусе и карбонатах ряда почвенных разрезов аридной зоны, приходят к выводу о корреляции между радиоактивностью углерода гумуса и углерода карбонатов, причем «возраст» карбонатов на 500—7000 лет старше возраста гумуса. Особое внимание на радиоактивность карбоната почвы обратил М. Гей [245]. Им найдено, что радиоактивность карбоната различных почв составляет 2—70% от «современного» радиоуглерода. В качестве источников поступления радиоуглерода в почву М. Гей предполагает реакцию выщелачивания силпкатов (96) или же сезонные процессы осаждения карбоната из почвенных растворов и грунтовых вод при движении к поверхности и испарении капиллярной воды, содержащей ионы HCO_3^- , т. е. реакцию, обратную реакции (97):



Возможно такое объяснение не полностью отражает сложную картину формирования педогенных карбонатов.

Все затронутые вопросы дают лишь частичное представление о сложных механизмах формирования изотопного состава и радиоактивности карбоната вод.

По-видимому [307], наиболее правильно вычислять удельную активность $n_{\text{HCO}_3^-}$ бикарбоната воды и его изотопный сдвиг $\delta\text{C}_{\text{HCO}_3^-}^{13}$ из уравнений:

$$n_{\text{HCO}_3^-} = \frac{\sum m_i n_i}{\sum m_i}, \quad (109)$$

$$\delta\text{C}_{\text{HCO}_3^-}^{13} = \frac{\sum m_i \delta\text{C}_i^{13}}{\sum m_i}, \quad (110)$$

где m_i — количество карбоната активностью n_i и изотопным сдвигом δC_i^{13} .

Парциальные вклады отдельных процессов могут зависеть от типа почвы, гидродинамического режима, количества и состава растительности и микроорганизмов и т. д., т. е. от типа геохимического ландшафта. Кроме того, усреднение должно проводиться и по сезонам года.

Некоторые экспериментальные результаты в пользу таких предположений уже получены. Например, отмечалось повышенное содержание радиоактивности (95% от современного углерода) и большее содержание легкого изотопа углерода ($\delta C_{HCO_3^-} = -1.5\%$) для лизиметра, покрытого травой, по сравнению с лизиметром, расположенным на грунте, не покрытом растительностью (75% активности и $\delta C_{HCO_3^-} = -1.0\%$) [295].

Экспериментальное изучение всех этих проблем еще более осложняется увеличением содержания радиоуглерода, возникшего вследствие ядерных взрывов. По данным К. Мюнниха и др. [295], радиоуглерод ядерных взрывов уже начинает поступать в верхние водоносные горизонты.

Глава IV

Радиогенные радиоактивные изотопы в природных водах

В настоящее время в земной коре известно более двадцати долгоживущих радиоактивных изотопов радиогенного происхождения с очень большим периодом полураспада, являющихся свидетелями тех гигантских катастроф, которые привели к образованию химических элементов в нашей Галактике. В табл. 40 приведены основные характеристики этих изотопов [34].

Вследствие значительных трудностей, связанных с выделением и измерением ультрамалых количеств радиоактивных изотопов, практическое применение из перечисленных нашли только K^{40} , Rb^{87} и изотопы уран-ториевых рядов. Однако в дальнейшем, по мере совершенствования аналитических методов, безусловно, все большее количество естественных радиоактивных изотопов будет привлекаться к решению практических задач изотопной геологии, гидрологии и гидрогеологии. Наибольший интерес среди них представляют элементы уран-ториевых рядов (номера от 81 до 92 в периодической системе элементов Д. И. Менделеева). Испытывая многочисленные последовательные превращения, эти элементы образуют три радиоактивных ряда (рис. 60, 61, 62). Существование в природе этих трех рядов в каждом случае определяется наличием родоначального вещества, период полураспада которого сравним с возрастом Земли. В уран-радиовом ряду родоначальником является изотоп урана с массовым числом 238 и периодом полураспада $4,51 \cdot 10^9$ лет. Актиноуран — уран-235 с периодом полураспада $7,13 \cdot 10^8$ лет служит родоначальником ряда актиния, торий-232 с периодом полураспада $1,39 \cdot 10^{10}$ лет — родоначальный элемент в ториевом ряду. Конечными продуктами в каждом ряду превращений являются стабильные изотопы свинца соответственно Pb^{206} , Pb^{207} и Pb^{208} . Если бы в природных процессах не происходило разделение элементов и изотопов, радиоактивные ряды находились бы в состоянии радиоактивного равновесия и содержание

Таблица 40

ДОЛГОЖИВУЩИЕ РАДИОГЕННЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ

Материнский элемент	Дочерний элемент	Период полураспада (лет)	Тип распада	Относительная расщепляемость, %	Материнский элемент	Дочерний элемент	Период полураспада (лет)	Тип распада	Относительная расщепляемость, %
K^{40}	Ar^{40}	$1,3 \cdot 10^9$	β (88%)	0,0118	Sm^{148}	Nd^{144}	$1,2 \cdot 10^{13}$	α	11,35
	Ca^{40}		К-захват (12%)		Sm^{149}	Nd^{145}	$4,0 \cdot 10^{14}$	α	14,0
	Ti^{50}		К захват		Gd^{152}	Sm^{148}	$1,1 \cdot 10^{14}$	α	0,205
V^{50}	Cr^{50}	$6,0 \cdot 10^{15}$	β	0,24	Dy^{156}	Gd^{152}	$2,0 \cdot 10^{14}$	α	0,057
Rb^{87}	Sr^{87}	$4,7 \cdot 10^{10}$	β	27,85	Hf^{174}	Yb^{170}	$4,3 \cdot 10^{15}$	α	0,163
In^{115}	Sn^{115}	$5,0 \cdot 10^{14}$	β	95,67	Lu^{176}	Hf^{176}	$2,2 \cdot 10^{10}$	β	2,588
Te^{123}	Sb^{123}	$1,2 \cdot 10^{13}$	К-захват	0,87	Re^{187}	Os^{187}	$4,0 \cdot 10^{10}$	β	62,93
La^{138}	Ba^{138}	$1,1 \cdot 10^{11}$	К-захват (70%)	0,089	Pt^{190}	Os^{186}	$7,0 \cdot 10^{11}$	α	0,0127
	Ce^{138}		β (30%)		Ph^{207}	Hg^{200}	$1,4 \cdot 10^{17}$	α	1,4
Ce^{142}	Ba^{138}	$5,0 \cdot 10^{13}$	α	11,7	Th^{232}	Pb^{208}	$1,39 \cdot 10^{10}$	$6\alpha - 4\beta$	100
Nd^{144}	Ce^{140}	$2,4 \cdot 10^{13}$	α	23,8	U^{235}	Pb^{207}	$7,13 \cdot 10^8$	$7\alpha - 4\beta$	0,715
Sm^{147}	Nd^{143}	$1,06 \cdot 10^{11}$	α	15,1	U^{238}	Pb^{206}	$4,51 \cdot 10^{10}$	$8\alpha - 6\beta$	99,28

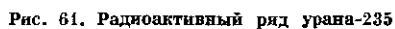
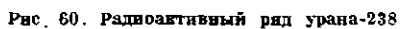


Таблица 41

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ И ОСНОВНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕСТЕСТВЕННОГО УРАНА

Изотоп	Период полу- распада, лет	Относительное содержа- ние, %	Энергия альфа- частиц, МэВ	Выход альфа- частиц соот- ветствующих энергий, %
U^{238}	$4,51 \cdot 10^9$	99,2741	4,195 4,147	77 23
U^{234}	$2,48 \cdot 10^5$	0,0055	4,768 4,717	72 28
U^{235}	$7,13 \cdot 10^8$	0,7204	4,20 4,39 4,58	4,2 85,6 10,2

рования ядра электронами валентны не только электроны внешней оболочки, но и электроны Р и Q оболочек, что обуславливает их максимальную устойчивую валентность, равную шести. В природе уран встречается в виде четырех- и шестивалентных соединений. Трехвалентные соединения урана получают только в лабораторных условиях. Ион U^{6+} энергетически неустойчив. Соединения шестивалентного урана быстро гидролизуются с образованием солей комплексного

двухвалентного катиона уранила UO_2^{2+} . Четырехвалентный уран встречается в виде катиона U^{4+} и образует соли типа UCl_4 и $U(SO_4)_2$ [98]. Для катиона UO_2^{2+} характерны комплексные соединения с карбонатным анионом-уранилкарбонаты, которые хорошо растворимы в воде. Возможность переноса урана определяется химическими особенностями его поведения в природных водах определенного состава. Гидроокись четырехвалентного урана имеет крайне низкое значение произведения растворимости ($\sim 10^{-52}$) и уже в слабнокислой, а тем более в нейтральной и щелочной среде концентрация иона ничтожно мала ($\sim 10^{-10}$ г/л при рН 4 и 10^{-22} г/л при рН 7) [98]. Для шестивалентного урана даже в слабощелочной среде концентрация урана может достигать ощутимых значений, однако при наличии в растворе незначительного количества слабых восстановителей уранил-ион легко восстанавливается и выпадает в осадок в виде гидрата окиси U(OH)₄. Природные воды обогащаются элементами при взаимодействии с вмещающими породами. Основные факторы, определяющие содержание конкретного радиоэлемента, — его содержание и форма нахождения в породах водовмещающего комплекса. По В. И. Вернадскому, возможны три формы нахождения урана в горных породах: в виде самостоятельных минералов (из них 90% — вторичные урановые минералы) с группой уранила (UO_2^{2+}), мало минералов, где уран имеет валентность U^{4+} ; в виде изоморфных примесей в кристаллической решетке других минералов (акцессорные минералы горных пород); в рассеянном состоянии (в виде уранил-группы UO_2^{2+}) или в растворенном виде в составе жидких включений в минералах и в капиллярных водах. В последней форме уран наиболее подвижен, легко выщелачивается как кислыми, так и щелочно-карбонатными растворами. Общая доля в породах урана, связанного с урановыми минералами, незначительна.

В целом степень подвижности урана определяется концентрацией растворов, окислительно-восстановительной обстановкой и формой нахождения в природе. Возможны разнообразные формы переноса урана природными водами в зависимости от их состава и рН среды [66]: в виде уранил-карбонатного комплекса $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ с натрием, кальцием и магнием при повышенном содержании ионов $(HCO_3)^-$ и $(CO_3)^{2-}$ и при значениях рН 4,5—6,5; в виде ионов UO_2^{2+} и $UO_2(OH)^+$ при рН вод 4,5—7,5; в виде сульфатных соединений в сильно кислой среде при рН < 4, в связи с неустойчивостью комплекса $UO_2(SO_4)_m$ возможна его миграция только на близкие расстояния в виде уранорганических соединений в слабощелочных и слабокислых водах.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ДОЛГОЖИВУЩИХ ИЗОТОПОВ ТОРИЯ

Изотопы	Период полураспада, лет	Энергия излуче- ния, МэВ	Выход соответствую- щей энер- гии, %
Th ²³²	1,39 · 10 ¹⁰	4,00 3,94	76 24
Th ²³⁰ (Io)	8,0 · 10 ⁴	4,68 4,61	75 25
Th ²²⁸ (RdTh)	1,9	5,42 5,34	72 28

Осаждение урана происходит при изменении химического состава вод при повышении восстановительной емкости пород, что сопровождается восстановлением U^{6+} до U^{4+} , при адсорбции и коагуляции коллоидов. Основные процессы, вызывающие выпадение в осадок урановых соединений, следующие [136]:

1. Гидролиз и коагуляция гидроокислов урана. При большой близости значений pH для $UO_2(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ (соответственно 4,2 и 4,1) уран ассимилируется преимущественно глинистыми породами.

2. Адсорбционные процессы. Сорбируемость урана возрастает в ряду: песчаники — известняки — глины — бурые железняки — фосфориты — глинистые породы и угли;

3. Разрушение комплексных ионов, которые обусловили растворимость урановых соединений, с образованием простых более трудно растворимых соединений.

4. Восстановление шестивалентного урана до четырехвалентного и связанный с этим гидролиз соединений четырехвалентного урана.

5. Образование трудно растворимых солей — ванадатов, фосфатов, арсенатов, карбонатов и силикатов.

Легко извлекаемый из породы уран обычно называют «подвижным», или «выщелачиваемым». Источниками легко выщелачиваемого урана могут быть [98]:

1) первичные урановые минералы, относящиеся к окислам (уранит, настуран) и к сложным окислам, поскольку в их составе кроме четырехвалентного всегда есть шестивалентный уран, хорошо растворимый в слабых кислотах. Первичные минералы урана, особенно окислы (уранит и настуран), в зоне окисления замещаются вторичными минералами (фосфаты, ванадаты, силикаты и др.), в которых уран шестивалентен. Все вторичные минералы урана, образовавшиеся в зоне гипергенеза также хорошо растворяются слабыми кислотами;

2) неурановые минералы, в которых уран присутствует в виде изоморфной примеси, если они находятся в метамиктном состоянии;

3) адсорбированный уран;

4) уран, находящийся в растворенном состоянии в жидких включениях и межзерновой жидкости.

Уран, находящийся в виде изоморфной примеси в таких минералах, как пиркон, апатит, ортит и др., уже практически не подвергается процессам окисления.

Торий. В природе встречаются шесть изотопов тория: Th²³¹ (UX₁) и Th²³⁰ (Io) в ряду урана-238, Th²³¹ (UY) и Th²²⁷ (RdAc) в ряду актиноурана, Th²³² и Th²²⁸ (RdTh) в ряду тория. Практическое значение имеют только Th²³², Io и RdTh. Все они — альфа-излучатели. Основные характеристики этих изотопов приведены в табл. 42.

Торий, как и уран, — литофильный элемент, концентрирующийся преимущественно в верхних частях литосферы. В торных породах торий находится как в рассеянном состоянии, так и в торийсодержащих акцессорных минералах:

монаците, ортите, цирконе, торите, апатите, пирохлоре, сфене, торпаните и др. Почти все минералы, содержащие торий, устойчивы к природным воздействиям, химические процессы не влияют на переотложенные тория и не приводят к его концентрации в виде вторичных минералов.

В водных растворах встречается исключительно четырехвалентный торий. Ион Th^{4+} образует большое количество нерастворимых в воде соединений. Гидрат окиси, фторид, подид, фосфат тория являются малорастворимыми соединениями. Они растворяются только в тех средах, где торий образует комплексные соединения. Карбонат тория плохо растворим в воде, но хорошо растворяется в избытке щелочного карбоната с образованием прочного комплексного соединения. В водных растворах при $\text{pH} < 5$ торий присутствует, по-видимому, в основном, в ионно-дисперсной и молекулярной формах. При $\text{pH} > 5$ преобладает коллоидная форма его существования. Элемент обладает большой склонностью к гидролизу, комплексообразованию и адсорбции [176]. Основным видом миграции является перенос тория в виде обломочных продуктов разрушения химически стойких минералов, где он задерживается в кристаллической решетке [137, 164]; перенос тория грунтовыми водами [50] осуществляется в коллоидно-взвешенной форме и в виде комплексов аннонного характера, видимо, органического происхождения. В целом вопрос о формах переноса тория еще далек от разрешения.

Протактиний. В природе встречаются два изотопа протактиния — Pa^{234} (UX_2) с периодом полураспада 1,175 млн в ряду урана-238 и Pa^{231} в ряду актиноурана. Важное значение в геохимии имеет Pa^{231} — альфа-излучатель с периодом полураспада 34 тыс. лет и сложным альфа-спектром (4,66 МэВ — 1—3%; 4,72 МэВ — 11%; 4,84 МэВ — 3%; 4,94 МэВ — 25%; 5,00 МэВ — 47%; 5,04 МэВ — 11%). Наиболее характерная для протактиния валентность — пять. Большинство соединений протактиния в водных растворах легко гидролизуются с образованием труднорастворимых продуктов гидролиза. В отсутствие комплексообразователей легко адсорбируется осадками, присутствующими в растворах. Из кислых растворов захватывается многими нерастворимыми соединениями и соосаждается с MnO_2 , CaCO_3 , SiO_2 и др. [76]. Из щелочного раствора захватывается практически любым выпадающим осадком. По своим геохимическим свойствам очень похож на торий, формы переноса, по-видимому, те же, что и у тория. В горных породах при отсутствии активных химических процессов распределен в соответствии с распределением своего материнского элемента урана-235.

Актиний. В природе встречаются два изотопа актиния — Ac^{227} в ряду актиноурана — бета-излучатель с граничной энергией спектра 40 кэВ [142] и периодом полураспада 22 года и Ac^{228} (MsThII) с периодом полураспада ~ 6 ч, не имеющий практического значения. Основная валентность актиния — три. Гидроокись актиния выпадает в осадок. По химическим свойствам актиний — аналог лантана. Как и редкоземельные элементы, актиний образует труднорастворимые фторид, фосфат, карбонат, оксалат, фторосиликат и гидроокись. Геохимические свойства практически не изучены.

Радий. В природе встречаются четыре изотопа радия: Ra^{226} — альфа-излучатель ($E = 4,78$ МэВ — 94,3%; $E = 4,59$ МэВ — 5,7%) с периодом полураспада 1590 лет в ряду урана-238; Ra^{223} (AcX) — альфа-излучатель сложного спектра с периодом полураспада 11,2 дня в ряду актиноурана; Ra^{228} (MsThI) — бета-излучатель с граничной энергией 0,053 МэВ и периодом полураспада 6,7 лет и Ra^{224} (ThX) альфа-излучатель с периодом полураспада 3,64 дня в ряду

тория. Практическое значение имеют относительно долгоживущие Ra^{226} и Ra^{228} ($MsThI$).

По химическим свойствам радий — типично щелочноземельный металл с валентностью два. Самостоятельных минералов не имеет. Нитрат, хлорид, сульфид, бромид радия растворимы в воде, карбонат, сульфат, подат и оксалат нерастворимы. Радий — продукт распада, и это накладывает специфические особенности на его поведение в природных условиях. Радий обычно не входит в решетку минералов, так как его химические и кристаллохимические свойства отличны от свойства элементов, слагающих урановый минерал, поэтому он легко перемещается в капилляры и в микронарушения кристаллов и оттуда выделяется в природные воды. Содержание радия в природных водах обычно настолько мало, что он никогда не достигает пределов растворимости. В слабоминерализованных водах радий может существовать независимо от их химического состава [155]. Однако это состояние неустойчиво, и если из раствора выпадает макрокомпонент (кальций из карбонатных вод, барий из сульфатных), то вместе с ним легко и полностью осаждается радий. Неустойчивое состояние радия во всех природных водах (кроме хлоридных) позволяет ему легко сорбироваться на поверхности твердой фазы.

Радон. Изотопы радона — Rn^{222} в ряду урана-238, Rn^{220} (Th) в ряду тория-232 и Rn^{219} (An) в ряду актиноурана — радиоактивные газообразные вещества-эманации. Все они альфа-излучатели. Характеристика их приведена в табл. 43. Изотопы радона относятся к группе благородных газов. В исключительных случаях вступают в химические соединения. В природе находятся в виде отдельных атомов. Образуюсь в горных породах из изотопов радия, они либо остаются внутри структуры минерала, либо накапливаются в порах, капиллярах, трещинах. Поступление в природные воды радона определяется процессами эманирования и диффузии.

Процесс выделения эманации в воздух, воду или какую-нибудь другую среду из источников, содержащих радий, характеризует эманирование. Под коэффициентом эманации понимают отношение количества эманации, выделяющейся в воздух или иную среду, ко всей эманации, находящейся в равновесии с содержащимися в исследуемом образце радием или его изотопами ($K_{эм}$). Эманирование, как показали исследования, зависит от строения и плотности кристаллической решетки минералов, степени разветвленности капиллярной сети, миграции материнских веществ. Отдача и диффузия, определяющие эманирование, зависят также от распределения радия в кристаллической решетке. Подробно вопросы эманирования освещены в монографиях [118, 129, 155]. Величина коэффициента эманирования для различных минералов колеблется от сотых долей процента до 100%. В табл. 44 приведены коэффициенты эманирования по Rn, Th и An и их отношения для некоторых минералов [155]. Значительные отличия K_{Th}/K_{Rn} от единицы объясняются неоднородностью распределения атомов урана и тория по кристаллической решетке, в то время как близость отношения K_{An}/K_{Rn} к единице указывает на то, что основной причиной поступления атомов эманации в трещины и капилляры является явление радиоактивной отдачи, так как во всех остальных процессах

Таблица 43
ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗОТОПА РАДОНА

Изотоп	Период полураспада	Энергия, излучения, МэВ	Выход соответствующей энергии, %
Rn^{222}	3,825 дня	5,48	100
Rn^{220} (Th)	54,5 с	6,28	100
Rn^{219} (An)	3,92 с	6,43	12
		6,56	15
		6,82	69

КОЭФФИЦИЕНТЫ ЭМАНИРОВАНИЯ ПО Rn, Th и An П П \ ОТНОШЕНИЯ

Минералы	K_{Rn}	K_{An}	K_{Th}	$K_{An} K_{Rn}$	$K_{Th} K_{Rn}$
Первичные минералы					
Уранинит	0,21	0,20	—	0,95	—
Цирколит	12,9	10,4	38	0,80	2,9
Мадакон	4,2	4,4	44	1,05	10,0
Танталит	0,61	0,60	1,20	0,98	2,0
Колумбит	1,00	1,0	5,4	1,00	5,4
Танталит	2,03	2,1	18	1,03	9,0
Сфен	2,8	3,0	2,8	1,07	1,00
Роговая обманка	4,2	4,4	17	1,05	4,0
Молибденит	2,08	2,3	3,6	1,11	1,7
Молибденит	6,6	8,0	—	1,21	—
Вторичные минералы					
Хризокolla	68	57	—	0,84	—
Хризокolla	64	57	—	0,89	—
Медная смоляная руда	8,6	10	16	1,16	0,28
					1,9 ± 0,3

неизбежно сказывалась бы сильная разница во времени жизни радона и актиния. Для пород, содержащих первичные минералы, коэффициент эманирования породы обычно определяется коэффициентом эманирования минералов. При наличии в породе вторичных минералов на коэффициент эманирования обычно влияет выщелоченный из минералов и сорбированный породой радий. Так, по данным И. Е. Старика и О. С. Меликовой [128], для штурфов, содержащих вторичные минералы, коэффициент эманирования составлял 30—65%, в то время как отдельные минералы имели меньший коэффициент эманирования (отенит 6%, торбернит 14,6%, карнотит 32%). По данным А. С. Сердюковой и Ю. Т. Капитанова [118], эманлирующая способность неизмененных изверженных и плотных осадочных пород незначительна. Наибольшую эманлирующую способность имеют рыхлые отложения, эманирование которых определяется присутствием механических или солевых ореолов рассеяния радиоактивных элементов. По данным В. И. Баранова и с. г. Цейтлина, средний коэффициент эманирования для почв 41% по радону и 45% по торону с колебаниями от 18 до 100% для различных почв. Растворимость радона в воде очень велика. Коэффициент растворимости при 15° С колеблется от 0,25 до 0,30, т. е. если объемы воды и воздуха равны, то в состоянии равновесия между жидкостью и газом концентрация ра-

Таблица 45

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА РАСТВОРИМОСТИ РАДОНА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЕЙ

Водный раствор соли	Плотность	Коэффициент растворимости	Водный раствор соли	Плотность	Коэффициент растворимости
NaCl	1,008	0,239	CuSO ₄	1,042	0,194
»	1,021	0,202	»	1,087	0,147
»	1,039	0,163	»	1,110	0,131
»	1,096	0,096	»	1,193	0,075
»	1,121	0,077			
»	1,203	0,042			

дона в воде будет составлять примерно четвертую часть его концентрации в воздухе. Коэффициент растворимости уменьшается с увеличением температуры по закону

$$\alpha = 0,1057 + 0,405e^{-0,0502t^{\circ}}.$$

При увеличении минерализации воды коэффициент растворимости падает. В табл. 45 приведены значения коэффициента растворимости радона в зависимости от концентрации некоторых солей [118].

Разделение радиогенных радиоактивных элементов и изотопов

Рассмотрим основные процессы, приводящие к нарушению радиоактивного равновесия в рядах. Согласно представлениям И. Е. Старика [129], при взаимодействии пород с растворами могут происходить два процесса: растворение — извлечение радиоактивных изотопов с разрушением кристаллической решетки; выщелачивание — извлечение радиоактивных изотопов без разрушения кристаллической решетки.

При растворении изотопы извлекаются в природные воды с тем изотопным составом, с которым они находятся в данном водовмещающем слое, и разделение изотопов при этом процессе не происходит. Однако здесь происходит разделение элементов, так как в природные воды они поступают в зависимости от способности образовывать растворимые соединения. При этом на переход радиоэлементов в раствор влияют все те факторы, которые вообще влияют на растворимость: химический состав воды, концентрация рН-иона, количество свободного кислорода, температура и т. д. Уран и торий — родоначальники радиоактивных рядов концентрируются в кислых породах в процессе магматической дифференциации и здесь их химические свойства в значительной степени идентичны. Торий-урановое отношение для кристаллических пород изменяется в небольших пределах. Четырехвалентные ионы урана и тория имеют близкие значения полных радиусов. Однако в зоне гипергенеза проявляется резкое различие свойства урана и тория. Уран на последних стадиях окисления выступает в виде уранил-иона, образуя хорошо растворимые соединения, соединения же тория практически не растворимы, миграции тория практически не происходит. Поэтому все вторичные образования зоны гипергенеза обычно обогащены ураном и содержат мало тория. Геохимические свойства протактиния идентичны торию, поэтому он, как и торий, если и переносится природными водами, то только во взвешенном состоянии. Радий практически устойчив в хлоридных водах, о способности актиния переноситься природными водами практически ничего не известно.

При выщелачивании происходит извлечение радиоэлементов без разрушения кристаллической решетки минералов, поэтому содержание и форма нахождения радиоактивных элементов в кристаллической решетке являются основным фактором, определяющим содержание конкретного элемента в водах. Формы же вхождения в кристаллическую решетку минералов материнских и дочерних продуктов распада существенно различны. Если родоначальники радиоактивных рядов U^{238} , U^{235} и Th^{232} принимают участие во всех процессах, происходящих в природе (от синтеза ядер, образования Солнечной системы и Земли), и на равных правах с другими стабильными элементами участвуют в процессах, приводящих к дифференциации вещества Земли (образуют собственные минералы или входят в них в качестве изоморфных примесей), то содержание дочерних

продуктов распада в значительной степени определяется содержанием Родона-чальника соответствующего ряда и в кристаллических структурах они находятся уже в ином состоянии. Испытав при радиоактивном распаде отдачу, ядро покидает кристаллическую решетку, переходя в микрокапилляры и микро-нарушения природных кристаллов, откуда легко извлекается растворами. Дочерние продукты распада редко образуют собственные минералы. Основная форма вхождения их в породы — рассеянная, т. е. более легко извлекаемая водными растворами. При выщелачивании в раствор попадает и некоторая часть материнских изотопов, которые поступают в микронарушения и капилляры при разрушении кристаллической решетки и в процессе диффузии. По И. Е. Старику выщелачивание является основной формой перехода радиоактивных элементов в природные воды, поэтому в них радиоэлементы должны поступать в отношениях, где преобладают дочерние продукты распада. При выщелачивании может происходить разделение как элементов, так и изотопов. Выщелачиваемость существенно зависит от состояния кристаллической решетки (степени ее разрушенности). Степень извлечения атомов элементов из капилляров и нарушений кристаллической решетки, так же как и в процессах растворения, зависит от химических свойств элемента и от состава выщелачивающего раствора. Следует отметить, что в природе процессы выщелачивания и растворения в чистом виде не встречаются. Поступление изотопов радона в природные воды определяется эманированием. Изотопы радона как инертные газы наиболее подвижны из всех радиоактивных элементов. В некоторых случаях коэффициент эманирования радона достигает 100%, т. е. практически вся образующаяся эманация поступает в природные воды. Многочисленные экспериментальные данные по выщелачиванию в лабораторных условиях и данные по содержанию радиоактивных изотопов в природных водах [129, 154, 155] показывают, что разделение радиоэлементов при их переходе в природные воды происходит в последовательности: $Rn > Ra > U > Th > Pa$.

Разделение изотопов урана. Из трех встречающихся в природе изотопов урана U^{238} , U^{235} , U^{234} соотношение между первозданными изотопами U^{238} и U^{235} практически постоянно. Уран-234 является продуктом распада урана-238 и, следовательно, в кристаллической решетке минералов занимает иное положение по сравнению с первозданным ураном-238. Поэтому следует ожидать, что в процессе выщелачивания в природные воды будет поступать преимущественно уран-234. Это явление разделения изотопов урана экспериментально обнаружено В. В. Чердынцевым и П. И. Чаловым в 1953 г. в Алма-Ате [154]. Многочисленные определения содержания урана в природных водах и минералах, отлагающихся из вод, показали, что, действительно, природные воды обогащены ураном-234, т. е. отношение $U^{234}/U^{238} > 1$. В процессе длительного выщелачивания минерал может существенно обедниться ураном-234 и тогда отношение $U^{234}/U^{238} < 1$. Природные воды, взаимодействующие с этим минералами, могут иметь отношение изотопов урана меньше единицы. Такие воды встречаются очень редко. Уран, выщелоченный из урановых минералов, обычно имеет равновесный изотопный состав.

Этот эффект Н. Г. Сыромятников [131] объяснил явлением изотопного обмена. В урановых минералах атомы урана-234 при радиоактивной отдаче вступают в изотопный обмен с атомами урана-238 и замещают их. С увеличением степени рассеянности эффект должен существенно уменьшиться. Действительно, наибольшие значения отношения изотопов урана обнаружены для вод, выщелачивающих уран из минералов, в которые он входит в качестве изоморфных примесей.

П. И. Чалов [145, 146] показал, что эффект разделения изотопов урана при переходе в жидкую фазу может быть частично объяснен более быстрым окислением атомов урана-234, так как он не связан с кристаллической решеткой минерала. Однако этот эффект не распространен широко. Корреляция между отношениями шестивалентного урана-234 и урана-238 в минерале и вытяжке из него обнаружена П. И. Чаловым лишь для природных окислов урана.

Выдвигаемое некоторыми авторами предположение [214, 262] о том, что определенную роль в изменении изотопного состава урана может играть UХI (Th^{234}) — промежуточный продукт в рядах распада между ураном-234 и ураном-238, маловероятно. Слабая миграционная способность тория не позволяет ему выщелачиваться в значительных количествах из минералов, хотя как продукт распада, он должен выделяться преимущественно в жидкую фазу по сравнению с материнским изотопом ураном-238. Действительно, П. И. Чаловым с сотрудниками [144] было доказано, что отношение $\text{Th}^{234}/\text{U}^{238}$ в водах урановых месторождений и рудопроявлений не превышает 0,01—0,10. В опытах по сравнительному выщелачиванию Th^{234} и U^{238} из урановых минералов Н. Г. Сыромятников [131] всегда получал отношение $\text{Th}^{234}/\text{U}^{238} < 1$. Лишь в некоторых случаях В. В. Чердынцевым [154] отмечено повышенное отношение $\text{Th}^{234}/\text{U}^{238}$ для природных вод и Н. Г. Сыромятниковым [131] для вытяжек из ториевых минералов. Однако в случае ториевых минералов выщелачивается большое количество других изотопов тория, которые являются носителями Th^{234} .

Разделение изотопов тория. Рассмотрим интересное в практическом отношении разделение изотопов Th^{232} , $\text{Io}(\text{Th}^{230})$ и $\text{RdTh}(\text{Th}^{228})$. Торий-урановое отношение для горных пород в среднем составляет 3,7 вес. ед. и изменяется в небольших пределах. Переходя к единицам активности в условиях равновесия, получаем значение $\text{Io}/\text{Th}^{232} = 0,79$. Однако обычно наблюдается более высокое значение отношения $\text{Io}/\text{Th}^{232}$. Опыты по относительно выщелачиванию иония и тория с ферриторитом [154] показали, что содержание в вытяжке $\text{Io}/\text{Th}^{232}$ в 30 раз выше, чем в минерале. Ионий является продуктом распада, в то время как торий (первозданный элемент) входит в кристаллическую решетку минерала. Поэтому при выщелачивании и должно получаться повышенное содержание иония по сравнению с торием, что широко наблюдается в природных процессах.

Специфический характер носит разделение изотопов Th^{232} и $\text{RdTh}(\text{Th}^{228})$. Радиоторий является дочерним продуктом $\text{MsThI}(\text{Ra}^{226})$, время жизни которого 6,7 лет. Содержание радиотория в природных водах обычно определяется содержанием радия, элемента крайне подвижного и одновременно неустойчивого. Отношение $\text{RdTh}/\text{Th}^{232}$ в водах подвержено очень большим колебаниям. В данном случае изотопный сдвиг вызван не разделением изотопов, а разделением элементов урана и тория.

Разделение изотопов радия. Условие накопления радия в природных водах можно написать в виде [155]:

$$n_{\text{Ra}} = q_{\text{U}} a (1 - e^{-\lambda_{\text{Ra}} t}),$$

где q_{U} — содержание материнского изотопа урана в водовмещающих породах;
 a — некоторый коэффициент, учитывающий долю перехода дочернего изотопа в воду.

В первом приближении можно считать, что для всех изотопов радия коэффициент a одинаков, так как все изотопы радия — дочерние продукты и характер

их распределения в минерале приблизительно одинаков. Тогда для отношения изотопов радия ThX/Ra можно записать

$$\frac{\text{ThX}}{\text{Ra}} = \frac{\text{Th}}{\text{U}} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_{\text{ThX}} t}}{1 - e^{-\lambda_{\text{Ra}} t}}.$$

Время жизни ThX 3,64 дня, практически для всех вод $1 - e^{-\lambda_{\text{ThX}} t} \approx 1$, для молодых вод (возрастом меньше периода полураспада радия, равного 1590 лет) $1 - e^{-\lambda_{\text{Ra}} t} \approx \lambda_{\text{Ra}} \cdot t$. Тогда приведенное выше выражение принимает вид:

$$\frac{\text{ThX}}{\text{Ra}} = \frac{\text{Th}}{\text{U}} \cdot \frac{1}{\lambda_{\text{Ra}} t},$$

т. е. для молодых вод следует ожидать очень большое значение этого отношения. Подобные воды ($\text{ThX}/\text{Ra} > 1590$) были обнаружены В. В. Чердынцевым [155] еще в 1934 г. Однако из-за межфазового изотопного обмена между водой и минералами это отношение обычно быстро выравнивается до нормального [34].

Аналогичное соотношение можно написать для изотопов радия MsThI/Ra (для молодых вод с возрастом порядка нескольких лет)

$$\frac{\text{MsTh}}{\text{Ra}} = \frac{\text{Th}}{\text{U}} \cdot \frac{\lambda_{\text{MsThI}}}{\lambda_{\text{Ra}}},$$

т. е., для таких вод отношение MsTh/Ra может достигать предельного значения (~ 240) и они в природе встречаются [156]. И в этом случае межфазовый изотопный обмен быстро выравнивает это отношение до нормального, равного отношению активностей родоначальников радиоактивных рядов. В древних водах отношения изотопов радия обычно полностью соответствуют отношениям их материнских изотопов.

Важнейшие факторы, вызывающие разделение изотопов радиоактивных элементов в природе были впервые сформулированы В. В. Чердынцевым в 1955 г. [154]:

1) химическое различие свойств элементов (сдвиг отношения RdTh/Th от равновесного значения);

2) меньшая связь изотопов — продуктов распада по сравнению с изотопом того же элемента — материнским веществом (преимущественное выделение по сравнению с торием и урана-234 по сравнению с ураном-238);

3) различие в периодах распада: атомы отдачи короткоживущих изотопов быстрее насыщают природные растворы (аномально высокие отношения ThX/Ra , AcX/Ra , MsThI/Ra);

4) межфазовый изотопный обмен восстанавливает отношение радиоактивных изотопов в сторону радиоактивного равновесия (выравнивание отношения $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$, равновесное отношение изотопов урана для вод урановых месторождений).

Содержание элементов уран-ториевых рядов в природных водах

Содержание урана и тория — родоначальников радиоактивных рядов, в природных водах определяется содержанием и распределением этих элементов в горных породах. В табл. 46 приведем их содержания в основных типах пород и в каменных метеоритах по В. В. Чердынцеву [155].

СОДЕРЖАНИЕ УРАНА И ТОРИЯ В ПОРОДАХ И КАМЕННЫХ МЕТЕОРИТАХ

Порода	Содержание, 10^{-6} г/г		Th U
	U	Th	
Каменные метеориты (хондриты)	0,006—0,03	0,03—0,08	4,0
Базальты	0,59	2,7	4,6
Габбро	0,96	3,9	4,0
Изверженные породы земной коры (среднее значение)	1,5	5,4	3,6
Гранодиориты	2,0	7,8	3,9
Граниты	3,0	13	4,3
Осадочные породы	3,0	13,2	4,4
Почвы	2,9	9,0	3,2

Из всех радиоэлементов уран-ториевых рядов сведения по содержанию в природных водах наиболее полные для урана и тория; значительно меньше для тория-232, урана-234, радона; незначительные для изотопов тория, иония и $RdTh$. Имеются единичные данные по содержанию протактиния, мезотория, полония, радиоактивного свинца-210. Все это определяется значительными методическими трудностями по выделению и определению малых количеств изотопов тяжелых радиоэлементов. При определении изотопного состава при-

ходится концентрировать радиоэлементы из больших объемов воды (порядка сотен литров), как правило, в полевых условиях. Лишь для определения содержания урана достаточно ~ 1 л воды. Этим и объясняется (в значительной степени) обилие данных по содержанию урана-238 в гидросфере.

По А. И. Германову [98], среднее содержание урана в атмосферных осадках составляет $2-3 \cdot 10^{-8}$ г/л. Основные поставщики урана в атмосферные осадки — частицы пыли. Поэтому содержание урана в осадках существенно зависит от региональных климатических условий. Дождевые воды аридных областей, где в атмосферу поступает масса пыли, содержат больше урана ($n \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-6}$ г/л). В настоящее время в атмосфере присутствуют и искусственные, образовавшиеся во время ядерных испытаний, радиоактивные изотопы. В атмосферных выпадениях г. Вильнюса [130] концентрация урана достигает $73,3 \cdot 10^{-6}$ г/г. Корреляция высоких содержаний урана с присутствием Pu^{239} (типично техногенного изотопа в атмосферных выпадениях) указывает на техногенную природу урана. Высокие концентрации урана наблюдаются в зимние месяцы. Выпадения урана-238 летом носят локальный характер и обусловлены выдуванием пыли из почв близлежащих районов. Концентрации урана в выпадениях в этот период уменьшаются.

В реках (по А. И. Германову) содержание растворенного урана изменяется от $3 \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-5}$ г/л при среднем значении $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ г/л. Большое влияние на содержание урана оказывают климатические условия. Для рек аридных регионов общая минерализация и содержание урана больше по сравнению с реками гумидных районов. Вниз по течению некоторых рек (Днепра, Дона, Волги, Сырдарьи, Амударьи) содержание урана увеличивается.

Существование месторождений урана вызывает повышенное содержание его в водах малых рек и ручьев (до $n \cdot 10^{-4}$ г/л). Вопрос о миграции урана в реках наиболее полно рассмотрен в работах Г. Н. Батурина и А. Л. Коченова [11, 12]. Они провели комплексное исследование по определению содержания урана в растворенной и взвешенной формах. По данным Г. Н. Батурина, содержание урана в дельтовых плах 12 рек СССР изменяется в пределах $(0,4-3) \cdot 10^{-6}$ г/г. Максимальные величины характерны для взвесей Сырдарьи, Дона и Волги, минимальные — для взвесей Северной Двины и Амударьи. Средневзвешенное значение, определенное с учетом годового твердого стока, составляет

$1,05 \cdot 10^{-6}$ г/г, что более чем в два раза ниже ($2,6 \cdot 10^{-6}$ г/г) среднего содержания урана в земной коре. Для рек бассейнов Черного и Каспийского морей Г. Н. Батуриным и А. Л. Коченовым [11], показывают, что общее количество переносимого реками растворенного и взвешенного урана, примерно, 1 : 1, при колебании указанного отношения от 24 : 1 до 1 : 9 при среднем содержании растворенного урана в мировом речном стоке $(0,50-0,55) \cdot 10^{-6}$ г/л. Приведенные значения для мирового речного стока получены авторами на основании обобщения данных по 16 рекам СССР. Поэтому они требуют дальнейшего уточнения.

Наблюдается корреляция между содержанием растворенного урана и общей минерализацией поверхностных вод. Расчеты, проведенные Г. Н. Батуриным и А. Л. Коченовым [11], показывают, что общее количество переносимого реками растворенного и взвешенного урана, примерно, 1 : 1, при колебании указанного отношения от 24 : 1 до 1 : 9 при среднем содержании растворенного урана в мировом речном стоке $(0,50-0,55) \cdot 10^{-6}$ г/л. Приведенные значения для мирового речного стока получены авторами на основании обобщения данных по 16 рекам СССР. Поэтому они требуют дальнейшего уточнения.

В океанической воде среднее содержание урана близко к $3 \cdot 10^{-6}$ г/л [28]. На основании экспериментальных данных И. Е. Старик и Л. Б. Колядин [127] показали, что в океанических водах уран находится в ионно-дисперсном состоянии в виде прочного уранил-карбонатного комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Лишь при $\text{pH} > 7,5$ и $E_h < -0,1$, не типичных для океанических вод, возможно существование урана в форме продуктов гидролиза, способных адсорбироваться на коллоидах и более крупных взвешенных частицах и удаляться на дно. В водах морей, которые питаются реками из гумидных зон, содержание урана несколько ниже (для Балтийского моря $0,8-2,2 \cdot 10^{-6}$ г/л [10]), в водах замкнутых бассейнов аридных зон содержание урана повышается (для Аральского моря $30-50 \cdot 10^{-6}$ г/л, для Каспийского $10 \cdot 10^{-6}$ г/л [75]). В пределах бассейна по площади и глубине уран распределен достаточно равномерно [74], лишь в придонных слоях Черного моря содержание урана заметно падает до $n \cdot 10^{-7}$ г/л [9]. Уменьшение содержания урана авторы связывают с процессами адсорбционного извлечения урана из воды непосредственно у контакта с осадком при наличии резко восстановительной среды. Причем одним из важнейших факторов является органическое вещество, которое, по их мнению, может захватывать уран в процессе осаждения из водной толщи зараженной сероводородом. Концентрация урана во взвесах Индийского океана [106] изменяется от $0,1 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ г/г. Однако количество урана, приуроченное к взвесям в 1 л воды, составляет $0,1-1,2 \cdot 10^{-9}$ г/л, т. е. более 99,9% урана в океанической воде находится в растворенной форме.

В моря и океаны уран поступает с взвешенной и растворенной частями речного стока. Полной ясности в понимании механизма осаждения растворенного урана на дно океана в настоящее время нет. В значительной степени это связано с недостаточным количеством экспериментального материала. Наблюдается корреляция между содержанием органического вещества и урана в осадке. По мнению Г. Н. Батурина, основная масса растворенного урана осаждается вслед за основной массой взвешенного материала в пределах морских шельфов и континентальных склонов. Причем осаждение растворенного урана происходит за счет извлечения его органическими компонентами осадков. Поскольку в речном стоке доли растворенной и взвешенной частей урана в среднем одинаковы, а среднее содержание в сумме растворенного и взвешенного материалов соответствует содержанию урана в породах земной коры, в совре-

ВРЕМЯ ПРЕБЫВАНИЯ РАСТВОРЕННОГО УРАНА В ВОДАХ НЕКОТОРЫХ МОРЕЙ
И МИРОВОГО ОКЕАНА

Бассейны	Средняя глубина, м	Количество урана, раство- ренного в воде, т	Количество растворенного урана, поступа- ющего в год, т	Время пребы- вания раство- ренного урана в воде, лет	Источ- ник
Мировой океан	3800	$4 \cdot 10^9$	$(17-20) \cdot 10^3$	$(200-230) \cdot 10^3$	[11]
Черное море	1200	$(1-1,65) \cdot 10^6$	263	4000	[39]
Каспийское море	188	$4 \cdot 10^5$	300	1300	[11]
Балтийское »	54	$3 \cdot 10^4$	200	150	[11]
Аральское »	16	$4 \cdot 10^4$	300—400	100—130	[11]
Азовское »	6,8	700	48,5	14,5	[39]

менных осадках происходит регенерация содержания урана, близкого к содержанию урана в породах земной коры.

Скорость осаждения растворенного урана на дно можно оценить по времени его пребывания в бассейне, которое обычно определяется как частное от деления общего количества элемента в бассейне на его среднегодовое поступление в составе речных вод (табл. 47). Так как уран в бассейне распределен относительно равномерно, деление определяется достаточно надежно. При определении делителя обычно встречаются затруднения, связанные с неравномерностью речного стока.

Из табл. 47 видно, что время пребывания урана в бассейне тесно связано с его глубиной. В расчетах не учитывается целый ряд дополнительных источников поступления урана в водоем (подземный сток, атмосферные осадки, золотой материал, обломочный материал, поступающий за счет береговой эрозии).

Крайне важным для ядерной геохронологии является вопрос о постоянстве содержания урана в океане в четвертичное время, так как практически все методы ядерной геохронологии морских осадков по изотопам уран-ториевых рядов основаны на нем. Косвенные данные можно получить по содержанию урана в морских отложениях, так как их возраст значительно больше времени пребывания урана в Мировом океане. Ряд данных подтверждает предположение о постоянстве его содержания в прошлом (приблизительное постоянство отношения урана к углероду для образцов современных и палеозойских сланцев, постоянство распределения урана в колонках морских и океанических осадков по вертикали). Однако имеются и другие сведения. Так, древние моллюски содержат больше урана, чем их современные аналоги. Распределение содержания иония должно убывать с возрастом по длине колонки по плавным экспоненциальным кривым, однако на половине кривой обнаружены пики. В ряде образцов морских илов обнаружено избыточное содержание иония, не подкрепленное содержанием урана в вышележащем столбе морской воды. Вопрос о постоянстве содержания урана в океане в прошлом и в настоящее время еще далек от разрешения.

Содержание урана в озерах, по А. И. Германову [98], во многом определяется климатической зональностью и изменяется от $3 \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-4}$ г/л при среднем значении $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ г/л. Наиболее низкие концентрации урана отмечены в высокогорных районах и в озерах северных широт. Наиболее высокие содержания урана наблюдаются в мелких озерах засушливых степей, в районах развития пород с высоким кларком урана. Для двух озер Средней Азии подсчитан баланс урана. Так, время пребывания урана в озере Балхаш 72 года, в озере Иссык-Куль 5400 лет [11].

СОДЕРЖАНИЕ УРАНА, РАДИИ И РАДИОНУКЛИДОВ В ПОДСУШЕНИХ РАСТИТЕЛЬНОСТИ

Виды	Знач.	Среднее									
		Уран		Радионуклиды		Радионуклиды		Радионуклиды		Радионуклиды	
		Амурс- ский	Западно- сибир-	Средне- сибир-	Восточно- сибир-	Амурс- ский	Западно- сибир-	Средне- сибир-	Восточно- сибир-	Амурс- ский	Западно- сибир-
Грибники	Грибники	2,0-10 ⁻⁷	8,0-10 ⁻⁶	2,0-10 ⁻⁶	1,0-10 ⁻⁶	6,0-10 ⁻¹²	2,0-10 ⁻¹²	10	500	150	
	Растения	2,0-10 ⁻⁸	6,0-10 ⁻⁸	2,0-10 ⁻⁷	1,0-10 ⁻¹¹	1,0-10 ⁻⁸	3,0-10 ⁻¹⁰	10	200	60	
	Мхи	2,0-10 ⁻⁷	5,0-10 ⁻⁶	7,0-10 ⁻⁶	1,0-10 ⁻¹³	7,0-10 ⁻¹²	2,0-10 ⁻¹²	100	4000	1000	
Виды растений и грибов	Виды растений и грибов	2,0-10 ⁻⁷	8,0-10 ⁻⁶	4,0-10 ⁻⁶	2,0-10 ⁻¹²	9,0-10 ⁻¹²	4,0-10 ⁻¹²	80	4000	1000	
	Мхи	5,0-10 ⁻⁸	9,0-10 ⁻⁷	1,0-10 ⁻⁶	8,0-10 ⁻¹²	2,0-10 ⁻¹⁰	8,0-10 ⁻¹¹	500	5000	1000	
	Растения	2,0-10 ⁻⁸	2,0-10 ⁻⁷	5,0-10 ⁻⁶	1,0-10 ⁻¹¹	8,0-10 ⁻¹¹	6,0-10 ⁻¹¹	500	3000	500	

Наиболее широко содержание урана варьирует в подземных водах. Это объясняется разными содержанием и формами вхождения урана в горные породы, различием гидродинамического режима и различной гидрохимической обстановкой, обуславливающей переход радиоактивных элементов в воду. Обычно большинство исследователей в пределах каждого артезианского бассейна выделяют три гидродинамические зоны: интенсивного, затрудненного и весьма затрудненного водообмена. В зоне интенсивного водообмена распространены воды с растворенным кислородом, обладающие высоким окислительно-восстановительным потенциалом. В этой зоне происходит окисление четырехвалентного урана в шестивалентный и переход его в раствор. В зонах затрудненного и весьма затрудненного водообмена, характеризующихся восстановительными условиями, воды лишены кислорода, но обогащены сероводородом и органическим веществом. Воды этих зон содержат уран в очень малых количествах. В табл. 48 [136] приведены средние, максимальные и минимальные содержания урана для вод, находящихся в различных водовмещающих породах и для вод урановых месторождений.

Изотопный состав урана природных вод мало зависит от гидрохимических факторов и определяется в основном формой распределения урана в породах водовмещающего комплекса. В настоящее время имеется несколько сот определений изотопного отношения урана $j = U^{234}/U^{238}$ в природных водах. Несмотря на то что полученные данные освещают неравномерно отдельные типы природных вод, уже можно сделать некоторые общие выводы. Изучению содержания изотопов урана в атмосферных осадках посвящено немного работ. В холодную половину года над территорией Прибалтики выпадают осадки, связанные с сильной циркуляцией морских воздушных масс. Величина отношения изотопов урана для этого периода года изменяется от 1,08 до 1,18 (для морской воды среднее значение равно 1,15). В летние периоды изотопное отношение близко к величинам, характерным для пород земной коры (0,89—1,07) и указывают на континентальное происхождение изотопов урана в атмосферных выпадениях. В реках, по данным В. В. Чердынцева [155], отношение изотопов урана в целом лежит в интервале 1,1—1,4 (45 определений) и не изменяется со временем. В засоленных реках США оно выше [352] и составляет 1,3—2,0, а в горной реке Уильямс-Грин достигает даже 6,35. В отложениях рек США [352] в некоторых случаях $j < 1$, что связывают с большей подвижностью атомов урана-234 при выветривании. Наблюдаются и величины $j > 1$. Такие осадки содержат большое количество органического вещества. Возможно в этом случае, так же как и в морском осадочном цикле, происходит осаждение растворенного урана речных вод органическим веществом. Из-за низкой чувствительности аппаратуры В. В. Чердынцеву [154] не удалось обнаружить изотопного сдвига урана в океанических водах. Первым этот сдвиг обнаружил Д. Тербер в 1962 г. [351, 353], который нашел $j = 1,15 \pm 0,05$. В дальнейшем величина изотопного сдвига урана уточнялась многими исследователями. Наиболее вероятное его значение для вод Мирового океана $1,15 \pm 0,01$ [155]. В водах Красного моря величина изотопного сдвига урана составляет $1,18 \pm 0,01$; для вод Азовского моря она равна $1,20 \pm 0,02$ [155]. В районах впадения крупных рек изотопное отношение урана может существенно отличаться от среднего. Так, в воде Черного моря вблизи впадения реки Бзыбь оно составляет $1,02 \pm 0,01$, а в центральной части моря $1,17 \pm 0,01$. Детальное исследование отношения изотопов урана в морских отложениях провел Те Лунг Ку. По данным более 100 определений он нашел, что $j = 0,78—1,07$ при среднем значении 0,93. По мнению В. В. Чердынцева [155], около 25% урана из морских отложений выщелачивается морской

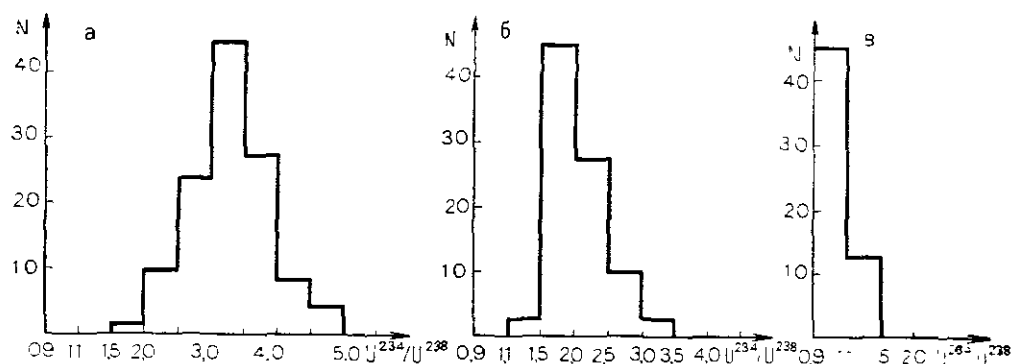


Рис. 63. Распространенность величин отношения U^{234}/U^{238} в водах:
а — изверженных пород; б — осадочных и метаморфических; в — урановых руд

водой, и этот процесс приводит к уменьшению величины изотопного отношения урана в осадках, т. е. растворенный уран не только не осаждается на дно, но и извлекается из глубоководных осадков. При среднем содержании урана в илах $(2-3) \cdot 10^{-6}$ г/г извлечение 25% его содержания из толщи осадков переведет в воду ~ 1 мг урана на 1 см морского дна, что соответствует содержанию урана в столбе морской воды высотой в несколько километров. В целом вопрос о судьбе урана в океане в настоящее время далек от разрешения. По данным работы [244], в морских илах $j = 1,16-1,17$, т. е. в пределах тех же значений, что и в морской воде, при среднем значении 1,08 и не падает ниже равновесного значения.

Изотопное отношение урана в водах озер в целом лежит в тех же интервалах, что и для рек, и составляет 1,1—1,4. Источник урана в озерах тот же, что и в реках. Для озера Севан $j > 1,72$. Общее количество определений изотопного состава урана для озерных вод не превышает двух десятков.

В подземных водах изотопное отношение урана испытывает значительные колебания в зависимости от типа водовмещающих пород. Наиболее полно изотопный состав урана изучен в подземных водах Казахстана Н. Г. Сыромятниковым [131]. Общие черты миграции урана выявлены для вод изверженных, осадочных и метаморфических пород и для вод урановых месторождений. На рис. 63 приведены гистограммы распределения урана в указанных типах пород. Исследовано 117 водоупунктов в изверженных породах, в которых отношение изотопов урана колеблется от 2 до 5,5 (80% значений лежит в пределах 2,5—4,0). В водах осадочных и метаморфических пород, исследованных по 82 водоупунктам, 85% значений лежит в интервале 1,5—2,5. Содержание урана в водах обоих типов пород сильно колебалось. Гидрохимические показатели также изменялись в широких пределах, а изотопный состав — в небольшом диапазоне. Для вод гидротерм и осадочных урановых руд уран обнаруживает практически равновесное значение. В то же время для руд с дисперсным распределением урана $\sim 90\%$ значений изотопного отношения лежит в интервале 2,5—7,0. В водах урановых руд также не обнаружено зависимости изотопного отношения от гидрохимических параметров.

В. В. Чердынцевым [155] приведена сводка по содержанию изотопов урана в некоторых типах вод. Для вод торфяников j варьируется от 1,12 до 1,78 (12 определений), для вод термальных и углекислых источников — от 1,00 до 3,24 (17 определений). Термальные воды зоны активного вулканизма (Кам-

чатка, Курильские острова) имеют отношение изотопов урана в среднем 1,3 (максимальное 2,27, минимальное 0,97) по 12 определениям [79].

Изотопы тория в природных водах. Для удобства интерпретации в некоторых случаях содержание изотопов тория приводится в виде отношений $\text{Th}^{232}/\text{U}^{238}$, $\text{Io}/\text{Th}^{232}$, $\text{RdTh}/\text{Th}^{232}$. Данных об изотопных отношениях не много. Это связано с методическими трудностями по выделению изотопов тория и с необходимостью концентрирования тория из больших объемов воды, ввиду его малого содержания в водах. В основном торий переносится водами в виде обломочных продуктов разрушения и в коллоидно-взвешенной форме. Поэтому результаты определения существенно зависят от условий осаждения тория из природных вод.

По данным В. В. Чердынцева [155], отношение Io/Th для рек СССР в целом лежит в интервале 0,8—1,8. Наблюдается существенное отклонение от значения, соответствующего среднему значению торий-уранового отношения для пород земной коры (0,8 в единицах активности). Еще большая величина этого смещения обнаружена для речных вод США (до 15). Отношение RdTh/Th в 50% исследуемых проб рек СССР не обнаруживает отклонения от равновесия. В остальных случаях отмечен избыток RdTh (до 2). Для двух исследованных рек США это отношение сильно смещено от равновесного значения (4,9 и 6,8). Торий-урановое отношение изменяется в достаточно широких пределах 0,01—9,2, хотя для большинства рек оно мало (в 50% оно $<0,4$). Из 27 рассмотренных рек лишь в двух это отношение превышает равновесное значение ($>1,5$ и 9,2).

Результаты определения содержания тория в водах Азовского моря приведены в работе [93]. Концентрация тория изменяется в широких пределах — от $4 \cdot 10^{-9}$ до $219 \cdot 10^{-9}$ г/л. Эти колебания связаны с наличием в воде Азовского моря большого количества взвеси. Воды, отобранные при штилевом состоянии моря из его центральной части, содержат $4 \cdot 10^{-9}$ г/л тория, что характерно для открытой части Азовского моря. Максимальное значение содержания тория в воде в средней части Таганрогского залива, принимающего воды р. Дон, колеблется от 218 до $40 \cdot 10^{-9}$ г/л. В Черном море концентрация тория составляет $(2,2—0,2) \cdot 10^{-9}$ г/л (и в исследованной части моря она оставалась постоянной) [72]. По данным С. Хигаши [258], в водах Тихого океана содержание тория доходит до $(2,6—9,1) \cdot 10^{-9}$ г/л, причем в отфильтрованной воде торий обнаружен не был. Если принять, как это сделал А. П. Виноградов [28], среднее содержание тория в океанической воде равным 10^{-9} г/л, а урана $3 \cdot 10^{-6}$ г/л, то в океанической воде отношение $\text{Th}/\text{U} \approx 0,003$, т. е. на три порядка ниже, чем в земной коре. Однако в целом содержание тория в воде изменяется в значительных пределах. Более тщательные измерения содержания тория-232 в поверхностных водах океана, проведенные А. Кауфманом [266], дали величину его концентрации $0,07 \cdot 10^{-9}$ г/л.

Содержание иония в открытой части Черного моря составляет $(2,5—4,2) \cdot 10^{-13}$ г/л у берегов и повышается до $40 \cdot 10^{-13}$ в дельтах впадающих рек [111]. В Тихом океане в поверхностных слоях вод содержание иония изменяется в пределах $(6—40) \cdot 10^{-13}$ г/л и равно $\sim 2 \cdot 10^{-12}$ г/л в глубинных слоях воды [288]. Если за среднее содержание иония принять $5 \cdot 10^{-13}$ г/л, то в океане его находится только 1% от требуемого количества для равновесия с ураном. Механизм удаления изотопов тория на дно подробно рассмотрен Ю. В. Кузнецовым [77] на основе изучения распределения радиоэлементов в системе океанические воды — взвесь — донные осадки. Взвеси рассматриваются как океанические осадки в начальной стадии их формирования. Основная часть тория поступает во взвесь в составе терригенного материала. Кроме того, возможно

и сорбционное извлечение тория из морской воды. Основным процессом концентрирования иония во взвеси являются процессы биологического извлечения и сорбция на частицах, составляющих взвесь.

Геохимический баланс иония и тория в бассейнах Черного и Азовского морей рассмотрен в работе [109]. Время пребывания тория в воде Черного моря составляет 56,5 лет, т. е. в 66 раз меньше времени пребывания тория в воде Мирового океана. Время пребывания иония в воде Черного моря 365 лет. По мнению авторов, разница во времени пребывания иония и тория объясняется различными формами поступления и нахождения их как в речных, так и в морских водах и в донных отложениях. Торий приурочен к терригенной составляющей речного стока, а ионий — к коллоидной дисперсной фазе. В Азовском море время пребывания тория равно 160 дней, а иония 172 дня, что, по мнению авторов, объясняется мелководностью бассейна.

Отношение $RdTh/Th$ для вод Азовского моря, по данным [93], составляет 1.43. В водах Тихого океана это отношение колеблется от 10 до 25. Предполагается, что избыток Th^{228} в морской воде создается за счет Ra^{228} , поступающего при распаде Th^{232} , содержащегося в твердой фазе (океанические осадки и терригенный снос) [176]. В работе [355] рассматривается механизм отклонения содержания Th^{234} от равновесного с U^{238} (до 2,8 в единицах активности) в верхних перемешиваемых слоях океана. Отклонение от равновесия объясняется перемешиванием верхних слоев океана и биологической деятельностью.

Большая сводка данных по содержанию изотопов тория в подземных водах приведена в работе [131]. Обычно торий-урановое отношение для подземных вод значительно ниже, чем для вод рек и озер. Для подземных вод мало развита коллоидная форма состояния радиоэлементов. Было исследовано 60 образцов вод изверженных пород, 40 — осадочных пород и 35 — урановых месторождений. Для 58% исследуемых вод изверженных пород, 77% — осадочных пород и 97% — урановых руд торий-урановое отношение меньше 0,09. В некоторых случаях встречаются и повышенные значения торий-уранового отношения. Видимо, они отмечаются для вод, контактирующих с породами с высоким торий-урановым отношением. Однако, как показано в работе [101], величина этого отношения падает через несколько десятков метров от выхода воды на поверхность за счет уменьшения концентрации тория.

Величина отношения Io/Th в целом для подземных вод значительно выше значения, соответствующего нормальному для земной коры торий-урановому отношению ($\sim 0,8$ в единицах активности) вследствие большей выщелачиваемости иония по сравнению с торием-232. В 95—100% исследованных проб это отношение колеблется от <1 до 4,5. В некоторых случаях для пород с пониженным торий-урановым отношением величина Io/Th может достигать значительно больших значений. Для вод урановых месторождений значительное количество проб имеет $Io/Th > 15$ (иногда оно достигает 100). Повышенным отношением Io/Th характеризуются воды торфяников [155], для которых также характерно низкое значение торий-уранового отношения.

Отношение $RdTh/Th$ для подземных вод практически всегда > 1 . Для вод изверженных пород большая часть значений лежит в интервале 4—10, для вод осадочных и метаморфических пород — в диапазоне 1,5—4,5 [131].

Содержание протактиния в природных водах практически не определялось. Это связано с тем, что аналитическая химия выделения протактиния из природных объектов разработана лишь в последние годы применительно к датированию морских осадков, поэтому имеются лишь данные по содержанию протактиния в морской воде. Содержание протактиния в морской воде составляет 3%

от значения равновесного с ураном [317]; в поверхностных водах океана оно составляет 5%, на глубине 500 м — 7% и на глубине 4000 м — 5% от равновесного значения [121]. По данным Ю. В. Кузнецова [76], коэффициент корреляционной связи между содержаниями протактиния и пония в морских осадках равен 0,95. Оба элемента удаляются по единому механизму сорбционным путем из морской воды, увлекаясь труднорастворимыми взвешенными частицами обладающими сильно развитой поверхностью. В морской воде протактиний образуется из урана и частично поступает с речным стоком.

Данных по содержанию актиния в природных водах также мало. В воде Тихого океана его содержание $< 2 \cdot 10^{-15}$ г/л в воде Атлантического океана около $7 \cdot 10^{-16}$ г/л (при равновесии с ураном его должно быть $6,4 \cdot 10^{-12}$ г/л) [287, 316]. В океанических водах он так же, как поний и торий, легко переходит в осадки. Для вод трех источников неовулканических районов Кавказа отношение Ac^{227}/U^{235} значительно меньше единицы [81]. Для термальных вод Камчатки [79] оно изменяется от 0,003 до 12,9.

Данных по содержанию радия в реках мало (в основном они относятся к рекам Северо-Американского континента). Среднее значение содержания радия для рек Северной Америки составляет $0,03 \cdot 10^{-12}$ г/л, в некоторых случаях оно может достигать значительно больших величин — для Миссисипи $(1-3) \cdot 10^{-12}$ г/л. Содержание радия в р. Темзе (Англия) — $(0,01-1) \cdot 10^{-12}$ г/л [143]. Для рек ГДР и ФРГ содержание радия изменяется в пределах $(0,07-0,8) \cdot 10^{-12}$ г/л. В работе [143] приведены сведения о содержании радия в четырех реках Русской равнины (в г/л): р. Волга $0,72 \cdot 10^{-12}$, р. Руза $0,16 \cdot 10^{-12}$, р. Москва $0,04 \cdot 10^{-12}$, р. Ока $0,19 \cdot 10^{-12}$. По мнению А. П. Виноградова [28], среднее значение содержания радия в реках составляет $0,1 \cdot 10^{-12}$ г/л.

Содержание радия в водах Черного моря составляет $\sim 10^{-13}$ г/л [73]. в поверхностных водах океана $\sim 3,7 \cdot 10^{-14}$ г/л [187], в прибрежных водах $1,35 \cdot 10^{-13}$ г/л [180]. В целом содержание радия зависит от места взятия пробы, глубины и солености и составляет приблизительно десятую часть от значения равновесного с ураном (в равновесии с ураном при его содержании $3 \cdot 10^{-6}$ г/л должно находиться 10^{-12} г/л радия). Однако по отношению к своему материнскому изотопу понию радий находится почти в пятикратном избытке. Избыточное количество радия поступает в морские воды в процессе его выщелачивания из морских осадков. В работе [309] приводятся данные по изменению содержания радия с глубиной для Северного Ледовитого океана. Содержание радия увеличивается от $4,5 \cdot 10^{-14}$ г/л для поверхностных вод до $18 \cdot 10^{-14}$ г/л на глубине 4000 м приблизительно по линейному закону. В работе [291] определено содержание короткоживущего изотопа радия — $MsThI$. В целом обнаружен избыток $MsThI$ по сравнению с материнским изотопом Th^{232} изотоп $MsThI$, как и Ra^{226} , поступает в морскую воду из морских осадков. Содержание радия в различных типах природных вод и в водах урановых месторождений см. в табл. 48 [136].

Обычно в подземных водах отношение Ra^{226}/U^{238} в единицах активности меньше равновесного, хотя иногда встречаются воды, в которых радий находится в избытке по отношению к урану.

Широкие исследования содержания мезотория — I (Ra^{226}) в различных типах природных вод провел Н. Г. Сыромиятников [131]. Для вод горных пород максимальное количество проб имеет отношение $MsThI/Ra$ в интервале 2—5. Воды сильно разрушенных пород и терригенных осадков обычно обогащены $MsThI$. Для водных ореолов урановых руд обычно характерно отношение $MsThI/Ra < 2$. Очень высокие значения отношения $MsThI/Ra$ (до 380) обнару-

Таблица 49

КОНЦЕНТРАЦИЯ РАДОНА В РАЗЛИЧНЫХ УЧАСТКАХ
ЗЕМНОЙ ПОВЕРХНОСТИ, КЮРИ/СМ³

В почве	$(0,5-10\ 000) \cdot 10^{-13}$, средняя $3 \cdot 10^{-13}$
Поток эманации (вс)	$(0,1-25) \cdot 10^{-17}$, средняя $4 \cdot 10^{-17}$
Вблизи земной поверхности	
Обычные континентальные районы	$(70-330) \cdot 10^{-18}$
Континентальные районы с нарушенной структурой почвы	$(400-600) \cdot 10^{-18}$
Океан	$(0,5-3,0) \cdot 10^{-18}$
Южная Америка	$(20-70) \cdot 10^{-18}$
Антарктида	$(0,2-2,0) \cdot 10^{-13}$
Отношение активностей Tn/Rn вблизи поверхности Земли	0,01—0,1

жены для термальных вод зоны активного вулканизма [79]. При поступлении радия в воду по механизму ядер отдачи следует ожидать отношение $MsThI/Ra$ равное 240 при величине торий-уранового отношения 3,7.

Радиоактивные эманации поступают в атмосферу из земной коры. Продукты их распада захватываются аэрозольными частицами естественного происхождения и возвращаются на землю с дождевыми осадками. В атмосфере и океане происходит

горизонтальное перераспределение радона относительно их источников в земной коре (табл. 49 [163]).

Поток эманации радона зависит от состояния почвы. Во время дождя наблюдается уменьшение его эксгаляции на 70%. Температура почвы и влажность практически не влияют на этот процесс. Содержание радона в приземном слое зависит от потока эманации и турбулентного перемешивания в вышележащих слоях. Концентрация радона над сушей примерно на два порядка выше, чем над океаном, т. е. радон образуется практически исключительно над сушей. Концентрация радона в осадках в среднем составляет $2 \cdot 10^{-11}$ кюри/см³ (минимальная 0,1, максимальная $10 \cdot 10^{-11}$ кюри/см³).

Содержание радона в реках практически не определялось. В воде источников водоснабжения содержание радона приблизительно в 100 раз превышает его равновесное значение с радием. В континентальных поверхностных водах радона больше в 10^4 раз [143]. В целом для рек, питаемых подземными водами, содержание радона на порядок выше равновесного с радием значения. Насыщение радоном подземных вод объясняется его высокой растворимостью. Основным источником радона в грунтовых водах является радон, выделяемый породами в процессе эманирования. Другие источники эманации (привнос эманации из атмосферы с дождем, растворение из атмосферы, поступление из донных отложений, из взвесей, содержащихся в воде, образование из растворенного радия) дают меньшее значение, хотя в ряде случаев их следует учитывать. Отношение Rn/Ra [143] для р. Волги (дер. Ельцы) составляет 96, р. Рузы (г. Руза) — 31, р. Москвы (г. Звенигород) — 470, р. Оки (пос. Щурово) — 42.

В приповерхностных слоях океана (до 100 м) содержание радона и радия не превышают 10,1 расп/мин на 100 кг воды и соответствует их концентрациям в приповерхностных водах других частей океана. В придонных водах океана содержание радия составляет 200 расп/мин на 100 кг воды, а радона 157 [186].

Поток радона из моря в атмосферу подсчитывается по его связи с концентрацией Ra в поверхностных водах. Этот поток незначителен — от 11 ± 1 до 260 ± 32 ат/м²·с. Отношение концентраций Rn/Ra составляет 0,2—0,8 [192].

В подземные воды радон поступает в процессе эманирования пород водовмещающего комплекса. Диффузия атомов радона в твердом теле ничтожна, поэтому он выделяется когда радий расположен на поверхности породы (адсорбирован на породе). При этом образуются «эманирующие коллекторы» и содер-

жание радона в водах может достигать больших величин. В случае сильно разрушенной породы радон выделяется и из участков, находящихся в глубине капилляров. Основными факторами, влияющими на эманвирующую способность, являются [136]: степень сохранности породы, температура (с увеличением температуры эманвирующая способность сильно увеличивается), влажность породы (с увеличением влажности эманвирование уменьшается), давление воздуха (с увеличением давления эманвирование уменьшается).

Несмотря на большие колебания значений коэффициента эманвирования для отдельных образцов горных пород (0,01—100%), для кислых магматических пород средний коэффициент эманвирования 15—30%, для осадочных и метаморфических пород 10—25%. Более высокий коэффициент эманвирования наблюдается в рудных образованиях (32—91%). Содержания радона в подземных водах см. в табл. 48 [136].

В некоторых случаях для пород с низким содержанием радиоэлементов возможны и более низкие концентрации радона. Так, для неовулканических пород Кавказа среднее содержание урана составляет $3,5 \cdot 10^{-7}$ г/г [108], т. е. почти на порядок ниже среднего значения для пород земной коры. Среднее содержание радона в горячих, углекислых и пресных водах крайне низко. Для исследованных восьми проб воды оно равно $0,08 \cdot 10^{-10}$ кюри/л (максимальное $0,29 \cdot 10^{-10}$ кюри/л, минимальное $0,01 \cdot 10^{-10}$ кюри/л). Еще ниже среднее содержание урана для исследованных продуктов активного вулканизма Камчатки и Курильских островов $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ г/г [79]. Однако наличие сильно прогретых пород, обладающих высоким коэффициентом эманвирования, и жидких очагов магмы значительно увеличивает содержание радона. Для 11 фумарольных вод Камчатки и Курильских островов среднее содержание радона составляет $4,45 \cdot 10^{-10}$ кюри/л (минимальное 0,05, максимальное $10,8 \cdot 10^{-10}$) [80]. В районах активного вулканизма встречаются и значительно большие концентрации радона. Так, для термальных источников вулканических районов Японии концентрации радона изменяются в широких пределах ($0,3—1200$) $\cdot 10^{-10}$ кюри/л, в Исландии ($3—2000$) $\cdot 10^{-10}$ кюри/л, в Новой Зеландии ($8—3200$) $\cdot 10^{-10}$ кюри/л, на Камчатке $1000 \cdot 10^{-10}$ кюри/л [157]. Повышенные концентрации радона могут быть обусловлены очагами кислых магм, являющихся источниками глубинных эманаций. С понижением температуры содержание радона обычно падает. Видимо, в этом случае слабее проявляется влияние глубинных эманаций.

В почвенном воздухе отношение Tn/Rn часто практически совпадает (в равновесных единицах) с торий-урановым отношением вмещающих пород, так как коэффициенты эманвирования радона и торона минералами горных пород близки, а скорость циркуляции подземных воздушных и газовых струй не слишком велика. Для восьми исследованных газов зоны активного вулканизма Камчатки и Курильских островов отношение Tn/Rn низкое, во всех случаях ниже предела чувствительности (наиболее низкое значение $< 0,05$). В некоторых вулканических газах Японии обнаружено повышенное отношение Tn/Rn — порядка 10, иногда даже 370, что может быть связано с образованием промежуточных коллекторов радия — мезотория с высоким соотношением $MsThI/Ra$ [80].

Радиоактивный свинец Pb^{210} (RaD) образуется из радона. Концентрация RaD в приземном воздухе Англии в зимние месяцы $\sim 9 \cdot 10^{-15}$ кюри/кг воздуха [100]. Концентрация его в дождевой воде с 1961 по 1964 г. изменялась для различных пунктов земного шара в интервале $(0,2—9,7) \cdot 10^{-12}$ кюри/л. В летние месяцы концентрация RaD в приземных слоях в Индии повышается и составляет $\sim 40 \cdot 10^{-15}$ кюри/кг воздуха [265]. В морской воде вблизи Кейптауна его концентрация в среднем равна $38 \cdot 10^{-15}$ кюри/л и изменяется в интер-

вале $(0-135) \cdot 10^{-15}$ кюри/л. До глубины 600 м изменений концентраций RaD не обнаружено [325]. Для Тихого океана установлено, что RaD выпадает в поверхностный слой со средней скоростью $(1-5) \cdot 10^{-4}$ см/с [357].

В термальных водах зоны активного вулканизма Камчатки и Курильских островов отношение Pb^{210}/Ra^{226} подвержено исключительно большим колебаниям (от 2 до 970 и более при среднем значении 25). Другими данными по содержанию RaD мы не располагаем.

Данных по содержанию Po^{210} практически нет. С 1961 по 1965 г. величина отношения Po^{210}/Pb^{210} колебалась над Англией в интервале 0,05—0,35 [100], в морской воде близ Кейптауна $(8-41) \cdot 10^{-15}$ кюри/л (в среднем $20 \cdot 10^{-5}$) [325].

Определение возраста природных вод по изотопам тяжелых радиоактивных элементов

Понятие «возраст воды» достаточно условно. Обычно под возрастом воды понимают время, которое проходит с момента поступления в нее радиоэлементов, находящихся в неравновесном состоянии. В дальнейшем предполагается, что либо изотопный состав радиоэлементов изменяется только в процессе радиоактивного распада, либо должен быть известен закон, по которому они поступают в воду или удаляются из воды с определенным изотопным составом. Предположения достаточно просты, однако доказать их практическую выполнимость бывает трудно. Поэтому основным критерием правильности значений является сравнение результатов, полученных различными методами, которые слабо коррелируют между собой.

Оценка возраста подземных вод по радью и радону. Впервые такую оценку возраста подземных вод дал В. В. Чердынцев [155]. Накопление радия в подземных водах можно описать приближенным выражением вида:

$$n_{Ra} = n_{Ra}^0 (1 - e^{-\lambda_{Ra} t}).$$

Когда коэффициент эмиграции равен коэффициенту выделения радия, можно считать $n_{Ra}^0 = n_{Rn}^0$. Тогда

$$t = \frac{1}{\lambda_{Ra}} \ln \left(1 - \frac{n_{Ra}^0}{n_{Rn}^0} \right).$$

Данное выражение справедливо лишь в первом приближении. Радий, как правило, сорбируется породами, а радон может теряться при выходе на поверхность или при продувании газовыми струями. Однако по этому методу можно безусловно отличать молодые воды. В табл. 50 приведены результаты оценки возраста ряда поверхностных вод по данным В. В. Чердынцева.

Датирование бессточных водоемов. П. И. Чалов разработал метод определения их возраста по неравновесному урану [144]. Если в какой-то объект поступает уран с избыточным содержанием урана-234, распад избыточного количества дочернего продукта происходит по закону радиоактивного распада и, зная начальное, поступающее в систему значение изотопного состава и величину изотопного смещения в водоеме в настоящее время, можно определить время существования этого водоема. В бессточные водоемы неравновесный уран поступает с речным стоком. Для случая постоянного привноса урана в течение всего пе-

СОДЕРЖАНИЕ РАДОНА И РАДИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ И ИХ ВОЗРАСТ

Место отбора и порода образца	Содержание			
	Ра, кюри л. $\cdot 10^{-10}$	Ра, г/л $\cdot 10^{-12}$	$\frac{nRa}{nRn}$	t
Поверхностные воды				
Кавказ				
Трахитовые порфиты	386	7,3	$1,9 \cdot 10^{-4}$	170 дней
»	45	0,5	$1,1 \cdot 10^{-4}$	90 »
»	5,1	0,65	$1,27 \cdot 10^{-3}$	2,8 г.
Мергели палеогена	58,0	2,4	$4,1 \cdot 10^{-4}$	0,9 г.
Олигоценевые глины	18,6	1,3	$7,0 \cdot 10^{-4}$	1,5 г.
Четверичные наносы	9,8	0,35	$3,6 \cdot 10^{-4}$	290 дней
»	54,2	0,5	$9,2 \cdot 10^{-5}$	75 »
Киргизская ССР				
Снежки	7,6	0,25	$3,3 \cdot 10^{-4}$	280 »
Пластовые пресные воды				
Кавказ	3,5	0,79	$2,3 \cdot 10^{-3}$	5 лет
Глубинные термальные воды				
Северный Кавказ	11,7	9,5	$8,1 \cdot 10^{-3}$	19 лет
Джермук, Армения	0,46	7,0	0,15	380 »
Старая Магеста	5,84	89	0,15	380 »
»	9,9	21	0,21	550 »
Агура	1,27	34	0,27	740 »
Нефтяные воды				
Средняя Азия	3,0	300	1,0	∞

риода существования водоема можно написать достаточно простые дифференциальные уравнения, отражающие баланс изотопов урана в водоеме:

$$\frac{dN_1}{dt} = v(t) - \lambda_1 N_1,$$

$$\frac{dN_2}{dt} = k(t) - \lambda_2 N_2 + \lambda_1 N_1,$$

где N_1 — число атомов урана-238 в момент t ;

N_2 — число атомов урана-234 в момент t ;

$v(t)$, $k(t)$ — скорости поступления соответствующих изотопов в систему.

При решении дифференциальных уравнений нужно знать вид функций $v(t)$ и $k(t)$.

В результате длительных исследований П. И. Чалов показал, что отношение изотопов урана для одного и того же источника постоянно. Объектом исследования были выбраны некоторые реки Иссык-Кульского бассейна. Эти реки имели значительные сезонные колебания уровня воды при достаточно постоянном среднегодовом расходе по многолетним наблюдениям. Исследования проводились в весенние, летние и зимние периоды, когда существенно изменялись гидродинамические и гидрохимические характеристики. Расходы воды изменялись в среднем в 9 раз при изменении содержания урана в среднем в 3 раза. Однако

изотопные отношения урана для одного источника не выходили за пределы погрешности определения. Средние вариации в произведении расхода воды на концентрацию урана (в среднем в 4,8 раза) доказывают, что сезонные вариации содержания урана связаны не только с разбавлением некоторых постоянно циркулирующих вод в период таяния ледников, но (главным образом) и с расширением области выщелачивания урана из горных пород. Отсюда П. И. Чалов делает вывод: изотопный состав урана природных вод определяется лишь составом пород, которые подвергаются выщелачиванию. Поэтому, возвращаясь к вышеприведенным дифференциальным уравнениям, мы можем полагать, что $k(t)$ и $v(t)$ имеют один и тот же вид и отличаются на постоянную величину. В этом случае уравнения можно написать в виде:

$$\frac{dN_1}{dt} = a\varphi(t) - \lambda_1 N_1,$$

$$\frac{dN_2}{dt} = b\varphi(t) - \lambda_2 N_2 + \lambda_1 N_1.$$

Для решения уравнений следует знать вид функций $\varphi(t)$. П. И. Чалов рассматривает четыре возможных случая: увеличение с течением времени привноса урана в объект, равномерный привнос урана, однократный привнос урана в объект и уменьшение скорости поступления урана в объект. По мнению П. И. Чалова, случай увеличения скорости привноса урана в объект маловероятен, и он его исключает. Уменьшение скорости поступления урана в объект описывается функцией вида $\varphi = ae^{-nt}$, которая при определенных значениях параметра n описывает и два других случая: $n \rightarrow 0$ — равномерный привнос урана, $n \gg \lambda_2$ — однократный привнос урана. Параметр n определить экспериментально невозможно, так как мы не знаем, по какому закону происходил привнос урана в прошлом. Однако известен интервал, в котором может изменяться предполагаемый возраст $t_{\min} = t_n \gg \lambda_1$ и $t_{\max} = t_n \rightarrow 0$. Отсюда возраст изучаемого объекта можно принять равным среднему значению $t = \frac{t_{\max} + t_{\min}}{2}$ в предположении, что однократный и равномерный привнос урана равновероятен. Для четвертичного периода (до 1 млн. лет) ошибка в определении возраста, т. е. отклонение t от t_{\max} и t_{\min} , возрастает от 0 до 50% в сторону увеличения возраста. В некоторых случаях можно оценить, по какому закону мог происходить привнос урана и использовать конкретную формулу.

Обычно в исследуемый объект уран поступает из нескольких источников. Тогда средневзвешенное значение определяют по формуле:

$$f_0 = \frac{\sum \omega_i f_i}{\sum \omega_i},$$

где ω_i , f_i — масса и величина изотопного отношения урана для конкретного источника.

Масса определяется относительным количеством урана, поставляемого в объект. Среднегодовая масса отдельных водопритоков вычисляется как средневзвешенная из сезонных масс Π_i

$$\omega_i = \frac{\sum K_i \Pi_i}{\sum K_i},$$

где K_i — масса отдельного значения Π_i , определяется продолжительностью жизни, при которой ее можно считать постоянной.

Основные формулы для определения возраста можно написать в виде:
для случая однократного привноса

$$\frac{j_1 - 1}{j_0 - 1} = e^{-\lambda_2 t},$$

для случая равномерного привноса

$$\frac{j_1 - 1}{j_0 - 1} = \frac{1 - e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 t},$$

где j_1 — изотопный состав урана исследуемого объекта;

j_0 — изотопный состав урана, поступающего в объект.

По этому методу П. И. Чалов определил возраст воды озер Иссык-Куль и Чатыр-Куль в Средней Азии [151]. Для озера Иссык-Куль получен возраст, равный 110 ± 40 тыс. лет, а для озера Чатыр-Куль 320 ± 50 тыс. лет. Определения хорошо согласуются с геологическими представлениями. Для примера в табл. 51 приведены величины изотопного отношения урана вод озера Чатыр-Куль и впадающих в него рек, по которым был подсчитан возраст водоема.

В целом модель, принятая П. И. Чаловым, видимо, правильно отражает процесс накопления урана в водоеме, однако не учитывает ряд достаточно важных факторов. Главный из них — накопление урана в осадках. Полученное значение возраста является не возрастом водоема, а временем пребывания урана в водоеме. Поэтому попытка датирования Аральского моря и озера Балхаш не увенчалась успехом. В работе [32] рассмотрено влияние атмосферных осадков и эолового материала на величину изотопного отношения урана в водах озера Иссык-Куль. Этот источник поступления урана в воды озера не рассматривался.

Определение возраста подземных вод. Интересную модель определения возраста подземных вод предложил К. Кигиши. По его модели дождевые воды накапливаются в определенном резервуаре. Процесс поступления урана и тория в воду не ясен. Предполагается, что скорость поступления этих элементов в жидкую фазу постоянна в течение определяемого времени и растворенные элементы удаляются из жидкой фазы со скоростью, пропорциональной концентрации этих элементов в жидкой фазе. При таких условиях изменение концентрации элементов в жидкой фазе можно написать в виде:

$$\frac{dC_{U8}}{dt} = E_{U8} - D_U C_{U8} - \lambda_{U8} C_{U8}, \quad (111)$$

$$\frac{dC_{U4}}{dt} = E_{U4} + \lambda_{T4} C_{T4} - D_U C_{U4} - \lambda_{U4} C_{U4}, \quad (112)$$

$$\frac{dC_{T4}}{dt} = E_{T4} + Q_{T4} + \lambda_{U8} C_{U8} - D_T C_{T4} - \lambda_{T4} C_{T4}. \quad (113)$$

где C — концентрация ядер в жидкой фазе, атомы/мл;
 $U4, U8, T4, T8$ — уран и торий, цифра при символе — последняя цифра атомного номера;

E — скорость растворения, атомы/мл в год;

D — скорость удаления ядер из жидкой фазы, доля атомов/год;

Таблица 51

ИЗОТОПНОЕ ОТНОШЕНИЕ УРАНА В ВОДЕ
ОЗЕРА ЧАТЫР-КУЛЬ И ВПАДАЮЩИХ В НЕГО РЕК

Источник	Отношение изотопов, %	$j = U^{234} / U^{238}$	Средневзвешенное отношение U^{234} / U^{238} , поступающего в озеро
Река Кокайтыр	60	1,21 = 0,02	1,33 ± 0,02
Река Турнартеу	40	1,50 ± 0,02	
Озеро Чатыр-Куль	—	1,07	

Q — скорость инъекции атомов при альфа распаде из твердой фазы в жидкую в процессе радиоактивной отдачи, атомы/мл в год.

В уравнении (112) $E_{U_4} + \lambda_{T_4} C_{T_4}$ характеризует растворение урана-234 твердой фазы в процесс образования урана-234 из тория-234 в водной фазе. Однако если предположить, что торий, который поступил из растворенной фазы после превращения в уран, полностью поступает в воду, вышеприведенное выражение можно заменить на $\frac{\lambda_{U_8}}{\lambda_{U_4}} E_{U_8} + Q_{T_4} + \lambda_{U_8} C_{U_8}$. Предположение достаточно обосновано, так как из модельных экспериментов известно, что сорбированный уран крайне легко переходит в раствор. Поэтому уравнение (112) можно записать в виде:

$$\frac{dC_{U_4}}{dt} = \frac{\lambda_{U_8}}{\lambda_{U_4}} E_{U_8} + Q_{T_4} + \lambda_{U_8} C_{U_8} - D_U C_{U_4} - \lambda_{U_4} C_{U_4}.$$

Для достаточно молодых вод (возраст значительно меньше периода полураспада урана-234) можно пренебречь распадом урана-234 и урана-238; уран достаточно устойчив в подземных водах и его удалением из водной фазы также можно пренебречь. Поэтому уравнения (111) и (112) принимают вид:

$$C_{U_8} = E_{U_8} \cdot t, \quad (114)$$

$$C_{U_4} = \left[\frac{\lambda_{U_8}}{\lambda_{U_4}} E_{U_8} + Q_{T_4} + \lambda_{U_8} C_{U_8} \right] \cdot t. \quad (115)$$

Отсюда легко получить:

$$\lambda_{U_4} C_{U_4} - \lambda_{U_8} C_{U_8} = \lambda_{U_4} (Q_{T_4} + \lambda_{U_8} C_{U_8}) \cdot t. \quad (116)$$

Период полураспада тория-234 мал, поэтому концентрацию его можно считать постоянной, и из уравнения (113) получаем выражение для подсчета Q_{T_4} :

$$C_{T_4} = \frac{E_{T_4} - Q_{T_4} + \lambda_{U_8} C_{U_8}}{\lambda_{T_4} + D_T}. \quad (117)$$

D_T можно определить, измеряя активности Ra^{228} , Th^{228} и Th^{232} в подземных водах. Действительно, для этих изотопов уравнения баланса имеют вид:

$$E_{T_8} + \lambda_{R_8} C_{R_8} = (\lambda_{T_8} + D_T) C_{T_8},$$

$$E_{T_8} = \frac{\lambda_{T_2}}{\lambda_{T_8}} E_{T_2},$$

$$E_{T_2} = D_T C_{T_2}.$$

Из этих уравнений получаем:

$$\frac{D_T}{\lambda_{T_8}} = \frac{\lambda_{R_8} C_{R_8} - \lambda_{T_8} C_{T_8}}{\lambda_{T_8} C_{T_8} - \lambda_{T_2} C_{T_2}}. \quad (118)$$

Предполагая, что торий-234 поступает в водную фазу в основном в процессе радиоактивной отдачи $E_{T_4} \ll Q_{T_4}$, уравнение (117) можно записать следующим образом:

$$(D_T + \lambda_{T_4}) C_{T_4} = Q_{T_4} + \lambda_{U_8} C_{U_8}. \quad (119)$$

СОДЕРЖАНИЕ АТОМОВ ТЯЖЕЛЫХ РАДИОЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ
БЛИЗ ТОКИО И ВОЗРАСТ ЭТИХ ВОД

Изотопы	Содержание, расп. мин на 80 л воды	Возраст по выраже- нию (120)	Радиоуглеродный возраст, лет	Поправка на радиоугле- родный возраст
Th ²³⁴	192 ± 27	5000 ± 800	6930 ± 140	1350
Th ²³²	5,4 ± 0,7			
Th ²³⁰	14,7 ± 1,2			
Th ²²⁸	8,0 ± 0,8			
C ²³⁵	4,9 ± 0,7			
U ²³⁴	8,2 ± 0,2			
U ²³⁴ /C ²³⁸	1,68 ± 0,08			
Ra ²²⁸	8 ± 2			
C ²³⁴ на 80	3,3 ± 0,20			

Тогда выражение для определения возраста принимает вид:

$$t = \frac{\lambda_{U4} C_{U4} - \lambda_{U8} C_{U8}}{\lambda_{U4} C_{T4} (D_T - \lambda_{T4})} \quad (120)$$

Здесь D_T вычисляется по уравнению (118).

Эту модель К. Кигоши использовал для определения возраста бассейна подземных вод близ Токио и Киото. Полученные данные хорошо согласуются с данными определения абсолютного возраста по радиоуглероду. В табл. 52 приведены основные результаты изотопного анализа подземных вод близ Токио, на основании которых был определен их возраст.

Модель, предложенная К. Кигоши, не лишена недостатков; некоторые ее положения спорны. Кигоши считает, что избыток урана-234 в природных водах обусловлен большим поступлением тория-234 в природные воды. Это положение не разделяют советские ученые В. В. Чердынцев и П. И. Чалов. Однако сам подход к проблеме датирования подземных вод по изотопам тяжелых радиоэлементов заслуживает внимания, и усилия, предпринимаемые в этом направлении, позволят в дальнейшем построить более совершенную модель.

Методы определения возраста осадков

Наиболее успешно изотопы тяжелых радиоактивных элементов используются для датирования осадков в водоемах. Специфической особенностью применения изотопов тяжелых радиоэлементов является возможность датирования во временном интервале до 1 млн. лет, т. е. во временном интервале, не охватываемом «классическими» радиоуглеродным, калий-аргоновым, рубидий-стронциевым и свинцовым методами.

Уран-урановый метод определения возраста. Как было показано выше, уран в природных водах обычно находится в неравновесном состоянии, которое обусловлено большей выщелачиваемостью урана-234 как продукта распада. Поэтому в осадках он находится в неравновесном состоянии. Если в дальнейшем в отложениях не происходит миграции урана,

Таблица 53

ОТНОШЕНИЕ ИЗОТОПОВ U^{234}/U^{238}
ДЛЯ ИСКОПАЕМЫХ КОРАЛЛОВ
АТТОЛА ЭНИВЕТОН

Глубина отбора, футы	Отношение изотопов урана
24—26	$1,17 \pm 0,01$
47—52	$1,13 \pm 0,03$
64—69	$1,09 \pm 0,01$
90—97	$1,09 \pm 0,01$
180	$1,07 \pm 0,01$
700	$1,00 \pm 0,01$

с течением времени система приходит в состояние радиоактивного равновесия по закону радиоактивного распада:

$$\frac{j_t - 1}{j_0 - 1} = e^{-\lambda_2 t},$$

где j_0 — начальное отношение изотопов урана;

j_t — отношение изотопов урана в момент времени t ;

λ_2 — постоянная распада урана-234.

Основная трудность определения возраста по этому методу состоит в вычислении начального значения отношения изотопов

урана и в доказательстве отсутствия миграции урана в течение определяемого времени. Впервые возраст этим методом был установлен Д. Тербером для окаменелых кораллов [353]. Действительно, в процессе своей жизнедеятельности кораллы захватывают из морской воды уран, обладающий постоянством величины изотопного отношения, т. е. начальное отношение изотопов урана нам известно с достаточной точностью. Определив величину изотопного сдвига урана в исследуемом коралле, можно подсчитать его возраст. Первые же определения изотопного отношения урана показали закономерное его уменьшение с глубиной отбора образца (табл. 53).

Экспериментальные данные [155] позволяют считать, что по крайней мере в течение последних 200 тыс. лет изотопный состав урана для вод океана не изменялся. Нет оснований полагать, что в более отдаленном прошлом он сильно отличался. Кораллы после смерти формируют мощные однородные скопления, поэтому вероятность миграции урана в них сильно уменьшена. Однако в целом вопрос о миграции урана окончательно не выяснен. По данным некоторых авторов, кораллы с течением времени теряют уран, что связано с перекристаллизацией арагонита [155].

Метод неравновесного урана может быть применен и к раковинам морских моллюсков, но возможность миграции урана в раковинах большая, чем в корал-

Таблица 54

ОТНОШЕНИЕ ИЗОТОПОВ УРАНА U^{234}/U^{238} В КАРБОНАТАХ ОЗЕРА БОННЕВИЛЬ

Образец, место отбора образца	Превыше- ние уров- ня озера, футы	Возраст по C^{14} тыс. лет	U^{234}/U^{238}	$(U^{234}/U^{238})_0$	Содержание урана, г/г · 10 ⁻⁶
Оолиты (оконечность мыса)	4200	1,5	$2,30 \pm 0,001$	2,30	5,8
Туф, вершина Оквир	4550	12,9	$2,08 \pm 0,04$	2,11	—
Туф, Большой овраг	4780	17,7	$1,92 \pm 0,01$	1,95	10
Гастроподы, Малая долина	4818	46	$1,79 \pm 0,03$	1,90	10,5
То же	4858	12,4	$1,92 \pm 0,04$	1,94	1,2
Туф, Линингтон	5040	13	$1,90 \pm 0,02$	1,93	—
Гастроподы, Большой овраг	4770	18,4	$1,79 \pm 0,04$	1,83	3,3
Гастроподы, Малая долина	4820	14,8	$1,79 \pm 0,04$	1,82	5,0
Гастроподы, Большой овраг	4800	18,5	$1,75 \pm 0,05$	1,79	6,5
Туф, вершина Оквир	5100	15,65	$1,71 \pm 0,03$	1,74	—

дах, так как они находятся в виде отдельных включений в четвертичных отложениях, в которых, по данным некоторых авторов, уран интенсивно мигрирует. Количество урана в раковинах живых моллюсков мало, но после их гибели в течение нескольких тысячелетий оно увеличивается. Существует принципиальная возможность датирования и раковин речных и озерных моллюсков, окаменелых костей, отложений термальных вод. Однако обосновать начальную величину изотопного отношения урана в этих случаях бывает трудно, так как речные, озерные и подземные воды — менее консервативная система по сравнению с Мировым океаном. Так, Д. Тербер при определении одновременно отношения изотопов урана и возраста карбонатов озера Бонневиль по радиоуглероду показал, что отношение изотопов урана для вод озера изменялось в прошлом, т. е. его вода содержала уран различного изотопного состава (табл. 54).

Как было показано выше, изотопный состав урана определяется лишь составом пород, которые подвергаются выщелачиванию. Поэтому, если предположить, что водовмещающий комплекс пород за рассматриваемый промежуток времени не изменился, то не должен изменяться и изотопный состав урана.

П. И. Чаловым [148, 150] было показано, что для бессточных водоемов озера Балхаш и Аральского моря уран увлекается в доинные осадки и достаточно хорошо ими фиксируется. Зная величину средневзвешенного значения изотопного отношения урана, поступающего с речным стоком, и величину отношения изотопов урана для самых нижних слоев доинных осадков, можно определить их возраст, а значит, и возраст водоема. Абсолютный возраст Аральского моря, по данным П. И. Чалова, 139 ± 12 тыс. лет, а озера Балхаш 37 ± 7 тыс. лет. В табл. 55 приведены отношения изотопов урана в донных осадках озера Балхаш.

Средневзвешенное значение величины отношения U^{234}/U^{238} для вод озера $1,498 \pm 0,003$. Дополнительные определения величины самых низких слоев донных осадков дали средневзвешенное значение, равное $1,462 \pm 0,005$. По этим двум значениям и был подсчитан возраст озера.

Основным преимуществом метода определения возраст по неравновесному урану является его широкий диапазон, охватывающий практически весь четвертичный период. Следует отметить простоту метода. Возраст устанавливается по изотопам одного элемента, что существенно упрощает анализ. Чувствительность метода определяется активностью измеряемых образцов и в значительной степени ограничена низкой точностью определения величины изотопного отношения урана для вод океана $1,15 \pm 0,01$.

Уран-пониный метод. Наибольшее распространение среди методов датирования по изотопам уран-ториевых рядов получил уран-пониный метод. Содержание пония в природных водах низкое, поэтому все вторичные образования, как правило, практически не содержат исия в момент отложения.

Таблица 55

ОТНОШЕНИЕ U^{234}/U^{238}
В ДОННЫХ ОСАДКАХ ОЗЕРА
БАЛХАШ (РАЙОН МАКСИМАЛЬНЫХ
ГЛУБИН)

Глубина залегания, м	Отношение изотопов урана
0—12	$1,515 \pm 0,013$
12—22	$1,513 \pm 0,013$
22—32	$1,501 \pm 0,015$
32—42	$1,501 \pm 0,009$
42—52	$1,510 \pm 0,014$
52—62	$1,511 \pm 0,013$
62—72	$1,517 \pm 0,012$
72—82	$1,500 \pm 0,017$
82—92	$1,491 \pm 0,008$
92—102	$1,490 \pm 0,009$
102—112	$1,462 \pm 0,009$

ОТНОШЕНИЕ ИЗОТОПОВ УРАНА И ИОНИЙ И ВОЗРАСТ ПО ИОНЛИЮ И УРАНУ-234
ДЛЯ КОРАЛЛОВ ТИХОГО И ИНДИЙСКОГО ОКЕАНОВ

Место отбора образца	U^{234}/U^{238}	$J_0 U^{234}$	Возраст, тыс. лет	
			U/U	J_0/U
Гавайские о-ва, Оаху	$1,10 \pm 0,015$	0,81	140 ± 30	140 ± 50
О-ва Туамоту, Анаа	$1,12 \pm 0,015$	0,72	110 ± 20	80 ± 50
О-ва Туамоту, Нуау	$1,09 \pm 0,015$	0,76	120 ± 20	180 ± 60
О-ва Кука, Мавгайя	$1,11 \pm 0,014$	0,73	110 ± 20	110 ± 50
Западная Австралия	$1,11 \pm 0,014$	0,81	140 ± 30	110 ± 40
О-в Маврикия	$1,11 \pm 0,014$	0,87	160 ± 40	110 ± 40
Сейшельские о-ва	$1,10 \pm 0,014$	0,80	140 ± 30	140 ± 50
То же	$1,12 \pm 0,015$	0,78	140 ± 30	80 ± 40

Однако с течением времени по закону радиоактивного распада из урана-234 в отложениях образуется ионий по уравнению:

$$I_0(t) = I_0(O) e^{-\lambda_{I_0} t} + U^{238} \times \left\{ (1 - e^{-\lambda_{I_0} t}) + \frac{\lambda_{I_0}}{\lambda_{I_0} - \lambda_{U^{234}}} \left(\frac{U^{234}}{U^{238}} - 1 \right) (1 - e^{-(\lambda_{I_0} - \lambda_{U^{234}}) t}) \right\}, \quad (121)$$

где $I_0(O)$ — начальное содержание иония.

Уран-иониевый метод перекрывает возрастной диапазон уран-уранового метода, однако при прочих равных условиях, чувствительность и точность его выше, особенно в области малых времен. Верхний предел датирования этим методом определяется величиной измеряемой активности и практически не выше 400—600 тыс. лет. При установлении возраста по уран-иониевому методу требуется определение величины изотопного отношения урана, поэтому возраст исследуемого объекта можно получить сразу по двум методам (уран-урановому и ионий-урановому). Достаточно полный обзор применения уран-иониевого метода приведен в монографии В. В. Чердынцева [155]. Здесь мы коротко рассмотрим основные объекты, для которых достаточно успешно применяется этот метод.

Большое количество определений по ионий-урановому методу выполнено для морских кораллов и раковин морских моллюсков. Во многих случаях данные по одному объекту получены различными методами (радиоуглеродному и уран-урановому). Для голоденковых раковин обнаружено хорошее совпадение возрастов по радиоуглеродному и ионий-урановому методам, однако для древних образцов радиоуглерод дает заниженное значение возраста. При сравнении возрастов по ионий-урановому и уран-урановому методам обычно совпадение достаточно хорошее (табл. 56 [345]).

Возраст раковин континентальных моллюсков р. Днестра и ее террас определял В. В. Чердынцев [152, 153]. Полученные датировки удовлетворительно согласуются с геологическими представлениями. Обширные исследования раковин моллюсков и отложений озер Лахонтен и Бонневиль провел А. Кауфман. Возраст определялся одновременно по радиоуглероду, ионий-урановому и радий-урановому методам (табл. 57).

ВОЗРАСТ НЕКОТОРЫХ КАРБОНАТОВ ОЗЕР ЛАХОНТЕН И БОННЕВИЛЬ ПО ^{10}U ^{234}U ,
Ra ^{226}Ra И ^{14}C МЕТОДАМ

Образец	$\frac{^{10}\text{U}}{^{234}\text{U}}$	^{14}C	$\frac{\text{Ra}}{^{226}\text{Ra}}$
Большой овраг, Юта			
Гастропода	$11,0 \pm 1,5$	$17,6 \pm 0,6$	$11,3 \pm 2,0$
Туф	$21,4 \pm 2,2$	$17,1 \pm 0,3$	$21,2 \pm 4,2$
Гастропода	$10,2 \pm 1,1$	$17,7 \pm 0,4$	$10,6 \pm 1,7$
Лимингтон, Юта			
Гастропода	$17,5 \pm 1,6$	$14,1 \pm 0,3$	$19,3 \pm 1,8$
»	$16,8 \pm 2,3$	$14,9 \pm 0,3$	$17,9 \pm 3,0$
»	$32,8 \pm 4,8$	$17,4 \pm 0,4$	$38,4 \pm 5,8$
Малая долина, оконечность мыса Юта			
Гастропода	$8,7 \pm 2,2$	$11,7 \pm 0,3$	$14,3 \pm 3,6$
»	$16,7 \pm 1,4$	$15,4 \pm 0,3$	$21,4 \pm 3,2$
»	$18,1 \pm 2,3$	$15,3 \pm 0,4$	$16,9 \pm 2,9$

Одним из наиболее пригодных материалов для датирования по ионий-урановому методу являются травертины, выпадающие из природных вод, и отложения карстовых пещер [1, 91, 152]. Уран из карбонатных вод переходит в твердую фазу, если он крепко в ней связывается. Большое количество определений выполнено В.В. Чердынцевым для травертинов Машука (Кавказ), Тата, Вертещоллош (Венгрия), озерных туфов Каратау (Казахская ССР), туфов Ленинанканского р-на, Арзни, Джермука (Армения), травертинов Оби-Гарма (Таджикская ССР), туфов Плещеева озера, травертинов Елатмь. Большая часть датировок согласуется с геологическими представлениями.

Для известковистых туфов и других карбонатных формаций карстовых пещер данные о возрасте достаточно хорошо согласуются с археологическими представлениями. Карстовые пещеры обычно заселялись первобытным человеком. Определение возраста по карбонатным формациям пещер дублировалось определениями возрастат костей по ионий-урановому методу и определениями возраста углей из очагов первобытного человека по радиоуглероду.

Некоторую трудность при датировании по ионий-урановому методу представляет определение начального содержания иония. Обычно его находят по величине отношения Io/Th для современных вод в исследуемом районе или для современных образцов. Иногда начальное значение иония устанавливают по радиоуглеродному возрасту образца.

В 1965 г. Е. Тонджоржи с сотрудниками предложил метод определения возраста, по которому можно исключить начальное содержание иония. Действительно, если написать уравнение (121) применительно к двум различным типам отложений (двум различным минералам), можно из двух уравнений исключить начальное значение иония. По предположению Е. Тонджоржи, отношение Io/Th одинаково для обоих типов отложений. Однако, как показано в работах [64, 79], в некоторых случаях, например для минералов fumarольных полей, это отношение не одинаково для различных типов отложений одной газопаровой струи. Поэтому предположение Е. Тонджоржи нуждается в дальнейшем уточнении.

Возможность определения абсолютного возраста органических речных осадков ионий-урановым методом рассмотрена Н. А. Гитаевой [135]. Чтобы исключить возможность вторичной миграции радиоэлементов, исследования проводились на речных террасах р. Лены в зоне мерзлых пород. В образцах, не содержащих органического вещества, не было отмечено случаев нарушения радиоактивного равновесия. При наличии органического вещества наблюдался избыток урана. В процессе концентрирования урана органическим веществом создается его избыток по отношению к продуктам распада. Для определения возраста осадка необходимо знать величину этой избыточной концентрации. За первичную концентрацию тория было принято его содержание в золе верхней, талой части торфа, сходного по составу с нижележащим. Для илистых осадков пойменной фракции было принято содержание иония в современных илах озера, расположенного вблизи точки отбора образцов. Исходя из этих концентраций, вычислили равновесные с ними концентрации урана. Это значение вычиталось из соответствующих содержаний урана и иония в анализируемых образцах, после чего подсчитывался возраст. Полученные данные хорошо коррелируются с результатами определения возраста по радиоуглероду.

Среди других методов датирования осадков в водоемах, основанных на использовании изотопов тяжелых элементов, следует назвать радий-урановый [147], ионий-ториевый [38, 129], ионий-протактиниевый [76, 77], а также методы, основанные на использовании свинца-210 [206, 248] и треков осколков деления ядер [13, 161].

Изотопы тяжелых радиоактивных элементов как индикаторы гидрогеологических процессов

Величина изотопного отношения урана в водах практически не зависит от гидрохимических факторов. Она определяется в основном формой распределения урана в породах водовмещающего комплекса. Поэтому изотопный состав урана является как бы естественной природной меткой воды определенного водовмещающего комплекса. Это позволяет устанавливать пути фильтрации подземных вод, определять формы водовмещающего комплекса грунтов, строить модели подземной циркуляции, определять пропорции смешения вод различных водоносных комплексов, устанавливать наличие взаимосвязи вод различных водоносных комплексов. В работе [92] приведены результаты регионального исследования отношения изотопов урана в подземных водах Приташкентского артезианского бассейна, наиболее изученного в геологическом и гидрогеологическом отношении. Выявлены закономерности, на основании которых на территории бассейна условно выделены три зоны, отличающиеся средней величиной отношения U^{234}/U^{238} : 1) зона инфильтрации, захватывающая область питания и прилегающие к ней районы, характеризуется относительно высоким отношением изотопов 2,0—2,5 (в среднем 2,1). По гидродинамическим параметрам воды зоны относятся к району активного водообмена; 2) переходная зона, приуроченная к краевой части бассейна, характеризуется величиной отношения изотопов урана 1,3—2,5 (в среднем 1,9) и замедленным движением вод; 3) центральная часть бассейна, область наиболее замедленного движения вод, характеризуется наиболее низким отношением изотопов 1,3—1,8 (в среднем 1,6).

Указанная зональность распределения отношения U^{234}/U^{238} соответствует таким гидрохимическим показателям, как концентрация дейтерия, коэффициент водной миграции и возраст подземных вод.

Исследования изотопного состава урана артезианского бассейна Флориды проведены М. Кауфманом и др. [267]. По их мнению, величину изотопного отношения урана можно отнести к региональным гидродинамическим параметрам, характеризующим водоносный горизонт. На основе изучения изотопного состава урана установлены региональные характеристики проницаемости и гидрогеологические барьеры, выявлены источники поступления воды в различных частях бассейна, околитурана обширная область плейстоценовых вод, внедрившихся в водоносные горизонты бассейна Флориды.

Изменение содержания урана (U^{234} и U^{238}) в воде может происходить только тогда, когда уран добавляется в систему при выщелачивании из окружающих пород или при смешивании с другими, содержащими уран водами. Ж. Осмонд и др. [304] предложили использовать содержание и величину изотопного отношения урана для определения пропорции смешения вод, имеющих различную величину изотопного отношения урана или содержания урана.

Действительно, если вода 1, смешиваясь с водой 2, дает некоторый смешанный поток, то справедливы выражения:

$$V_1 + V_2 = V,$$

$$M_1 + M_2 = M,$$

$$M_1 j_1 + M_2 j_2 = M j,$$

$$M = CV,$$

где V — объем воды, л;

M — содержание урана, г;

C — концентрация урана, г/л;

j — изотопное отношение урана.

Если принять $V = 1$, легко получить следующее соотношение:

$$X = \frac{C}{C_1} \left[\frac{j - j_2}{j_1 - j_2} \right],$$

где X — доля воды 1 в смешанном потоке.

Определив экспериментально изотопные отношения урана во всех трех водах и содержание урана в воде 1 и в смешанном потоке, можно установить пропорцию, в которой смешиваются воды 1 и 2. Эту схему Ж. Осмонд и др. [304] применили для построения модели подземной циркуляции вод артезианского бассейна Флориды.

Изучение изотопного состава урана в водах Миргалымсайского полиметаллического месторождения (Казахская ССР) позволило на основе достаточно простых предположений оценить долю поверхностного стока в шахтные водопритоки. При расчете предполагалось, что в шахтные водопритоки поступают воды поверхностного стока (реки Баялдыр, Бирисек, Кантаги) и воды палеозойских сланцев, которые вмещают рудное тело. Анализ пропорции смешения вод проводился по вышеприведенным формулам. Доля вод поверхностного стока в суммарном водоотливе составила 80%, в ряде шахтных водопритоков поверхностный сток отсутствовал.

Изотопный состав урана позволяет решать некоторые вопросы палеогеографии. Так, при определении возраста Аральского моря [148] по неравновесному урану, П. И. Чалову удалось оценить верхний предел времени поворота р. Амударья в Аральское море (~ 22 тыс. лет). При определении возраста оз. Иссык-Куль [151] выяснилось, что р. Чу, одна из основных водных артерий,

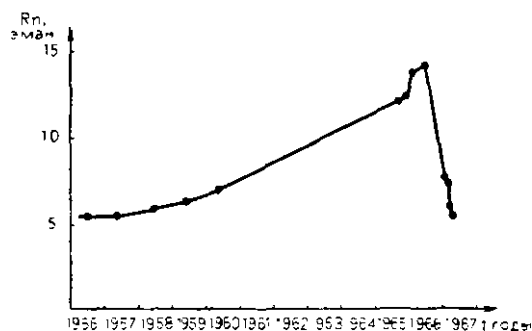


Рис. 64. Концентрация радона в термоминеральной воде Ташкентского бассейна

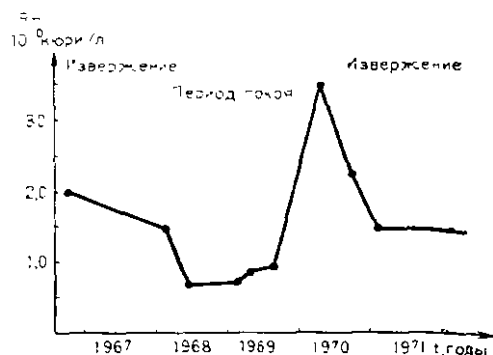


Рис. 65. Изменение концентрации радона в термальном источнике Карымского вулкана

питающих озеро, не всегда впадала в озеро. Анализ донных осадков озер Балкаш и Ала-Куль [149] показал, что они не имеют одинаковых по величине значений j . Это позволяет делать вывод о независимом существовании и возникновении обоих водоемов, вопреки некоторым представлениям геологов, хотя возраст озер в пределах ошибки определения одинаков.

По данным В. К. Христьянова и Б. Н. Корчуганова [143], превышение концентрации радона над радием в речных водах обусловлено в основном подземным стоком. Подземные воды приносят в речной сток интенсивную природную метку — радон, поэтому исследование содержания радона позволит решать ряд задач, связанных с идентификацией и расчетом подземного стока в реки.

Изотопы тяжелых радиоэлементов как индикаторы глубинных процессов. Систематические наблюдения за содержанием радона глубинных подземных вод в тектонически активных районах служат контролем за ростом упругих напряжений и изменением характера деформации горных масс на больших глубинах. Очаг землетрясения представляет собой разрыв пород при повышении предела прочности среды. Кроме основного разрыва образуется огромное число больших и малых трещин, которые при возникновении возбуждают упругие колебания достаточно высоких частот. Распространение по образцам твердых пород и жидкости упругих колебаний ультразвукового диапазона приводит к выделению радона в окружающее пространство [43, 46]. Причины выделения радона: 1) увеличение коэффициента эмансипации пород при увеличении поверхности дробления; 2) извлечение газов из пород под действием ультразвуковых и звуковых колебаний, возникающих во время землетрясения и до него. Количество выделяемого газа зависит от частоты и интенсивности звукового поля. Одна из причин выделения газа — переход «связанного газа» в свободный. Под действием ультразвука адсорбционные силы, удерживающие газ на стенках пор и трещин, нарушаются, и газ переходит в свободное состояние. На рис. 64 представлена кривая содержания радона в термоминеральной воде Приташкентского бассейна за 1956—1967 гг. Пробы воды брались в устье глубокой скважины. За 10 лет содержание радона увеличилось почти в 2,5 раза и резко упало после землетрясения 26 апреля 1966 г. За 10 дней до 7-бального толчка 24 марта 1967 г. содержание радона повторно увеличилось в 2,5 раза и затем опять снизилось.

Кроме содержания радона резкое изменение во время Ташкентского землетрясения претерпела и величина изотопного отношения урана в водах Ташкентского артезианского бассейна [45, 123] (табл. 58). По мнению авторов, высокие

ОТНОШЕНИЕ ИЗОТОПОВ УРАНА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ
В ПЕРИОД ТАШКЕНТСКОГО ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЯ И ПОСЛЕ НЕГО

Номер и месторождение скважины	U^{234} / U^{238}		Изменение отношения в раз
	II—IV 1967	VII/1968	
Скв. 3, пос. Луначарского	7,0 + 0,3	1,4 + 0,1	5,0
Скв. 3, пос. Кибрай	6,2 + 0,2	1,6 + 0,1	3,9
Скв. 7, санаторий Чинбад	3,4 — 0,1	1,8 + 0,1	1,9
Скв. 5, Ташмывод	4,2 — 0,1	1,5 — 0,1	2,8
Скв. д/о Ботаник	3,0 — 0,1	1,3 — 0,1	2,3

величины отношения изотопов урана U^{234}/U^{238} в период землетрясения обусловлены избыточным поступлением U^{234} из горных пород в воду. Упругие колебания, возникающие в горных породах во время землетрясения, способствуют обогащению водной фазы U^{234} . Последующее понижение отношения U^{234}/U^{238} после землетрясения вызвано межфазовым изотопным обменом, в результате которого устанавливается подвижное равновесное состояние между ураном жидкой фазы и наиболее легко растворимой частью урана твердой фазы. Вследствие этого обмена отношение U^{234}/U^{238} в водах понижается до обычных значений (1,3—1,8), характерных для вод осадочного комплекса. На возможность извлечения урана из горных пород в раствор под действием ультразвуковых колебаний указано в работе [2].

Упругие колебания пород в недрах вулкана перед землетрясениями могут служить причиной увеличения концентрации радона в водах термальных источников действующих вулканов. А. М. Чирков предпринял попытку выяснить связь между изменениями содержания радона и активностью вулкана. Систематические наблюдения за содержанием радона проводились в спонтанном газе термального источника у подножья вулкана Карымский на Камчатке. На рис. 65 показано изменение содержания радона в газах источника во времени. За рассматриваемый период наблюдались все стадии вулканического процесса: окончание извержения и переход к покою, состояние покоя, подготовка и начало нового извержения. Сравнение данных этого графика с результатами визуальных наблюдений за вулканом и данными сейсмостанции Карымская по количеству взрывных землетрясений показало, что через несколько дней после радонных аномалий всегда следовали аномалии в ходе извержения. Исследование содержания радона позволяет прогнозировать как возобновление вулканической деятельности, так и смену типов извержений в процессе этой деятельности.

Палеотермометрия по трекам осколков деления. Возраст минералов, вычисленный по трекам осколков деления, обычно ниже истинного.

Основная причина этого — отжиг радиационных повреждений в ходе геологической истории. Отжиг определяется температурой, поэтому содержание треков осколков деления может дать информация о палеотермических условиях в геологических объектах. Результаты первой попытки измерения палеотемпературы рассмотрены в работе Ю. А. Шуколюкова и А. Н. Комарова [162]. Изменение числа треков $N(t, E)$ в минерале во времени описывается выражением

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda_s U^{238} + C e^{-E/RT} N(t, E),$$

где λ_s — константа скорости спонтанного деления урана-238;
 E — энергия активации отжига;
 R — газовая постоянная;
 C — константа, не зависящая от температуры;
 U^{238} — концентрация урана.

После интегрирования уравнения получаем

$$N(t, E) = \frac{\lambda_a \cdot U^{238}}{\lambda_a - C e^{-E/RT}} \left[e^{\left(\lambda_a - C e^{-E/RT} \right) t} - 1 \right],$$

где λ_a — константа скорости альфа-распада урана;
 $N(t, E)$ — измеренная плотность треков.

В этом выражении есть три неизвестных: возраст t , температура T и энергия активации E . Для определения энергии активации получают зависимость скорости активации треков от температуры. Опыты проводятся при двух различных скоростях нагрева. Энергия активации отжига подсчитывается по уравнению

$$E = \frac{R (\ln \alpha_1 / \alpha_2 + 2 \ln T_2 / T_1) T_1 T_2}{T_1 - T_2},$$

где T_1 и T_2 — температуры, при которых скорости треков максимальны;
 α_1 и α_2 — скорости нагрева, град. мин.

Значение C определяется из выражения

$$\frac{E}{CR d t_1^2} = e^{-E/R \alpha_1 t_1}.$$

Определив значение возраста минерала другим методом (обычно калий-аргоновым), можно вычислить температуру прогрева T при постоянных термических условиях. Если использовать два сингенетических минерала, для модели при постоянных термических условиях можно найти одновременно возраст и температуру. В этом случае необходимо лишь определить величину энергии активации и частотного фактора для каждого минерала и решить систему двух уравнений [161]:

$$t = \frac{2.3}{\lambda_a - C_1 e^{-E_1/RT}} \cdot \lg \left[\frac{N_1(t, E)}{U_1^{238}} \cdot \frac{\lambda_a - C_1 e^{-E_1/RT}}{\lambda_s} + 1 \right],$$

$$t = \frac{2.3}{\lambda_a - C_2 e^{-E_2/RT}} \cdot \lg \left[\frac{N_2(t, E)}{U_2^{238}} \cdot \frac{\lambda_a - C_2 e^{-E_2/RT}}{\lambda_s} + 1 \right].$$

На фоне постоянной низкой температуры в природе могут происходить кратковременные прогревы (магматическая деятельность, высокотемпературный метаморфизм и т. д.). В этом случае

$$N_t = \left\{ \frac{\lambda_s U^{238}}{k - \lambda_a} [e^{-k \Delta t + \lambda_s t_2} - e^{\lambda_a t_1}] + \frac{\lambda_s}{\lambda_a} U^{238} \times \right. \\ \left. \times [e^{\lambda_s t} - e^{\lambda_a t_1}] \right\} e^{-k \Delta t} + \frac{\lambda_s}{\lambda_a} U^{238} (e^{\lambda_s t_2} - 1),$$

где t_1 и t_2 — время начала и конца прогрева;

Δt — длительность прогрева;

$$k = C e^{-E/RT}.$$

Экспериментальные исследования мусковита бассейна р. Чан Мамского р-на показали, что возраст по трекам осколков деления хорошо согласуется с возрастом по калий-аргоновому методу и составляет $360 \cdot 10^6$ лет. При подсчете по вышеприведенным формулам установлено, что этот мусковит никогда не прогревался выше 160°C в течение $300 \cdot 10^6$ лет, имея температуру до 220°C в течение 10^9 лет или $< 100^\circ \text{C}$ в течение всего времени существования.

Изотопный состав воды и происхождение гидросферы Земли

Образование и эволюция гидросферы Земли протекали в неразрывной связи с ее зарождением и развитием. Поэтому существующие гипотезы происхождения гидросферы, как правило, основываются на гипотезах происхождения и эволюции Земли.

Предложено две различные гипотезы образования Земли и других планет солнечной системы. Одна из них рассматривает конденсацию планет из горячей газовой туманности, другая — образование тел из холодного газо-пылевого облака.

Наиболее развитые теории «горячего» начала Земли (В. М. Гольдшмидт и др.), которые базируются на известной небулярной гипотезе Канта и Лапласа, исходят из представления о том, что на ранней стадии Земля представляла собой высокотемпературное гомогенное тело, состоящее из жидкой и газовой фаз. По мере остывания происходило формирование различных по химическому составу оболочек. Сначала произошло разделение жидкой и газовой фаз. Из жидкой фазы выделилось обогащенное железом ядро, сформировалась мантия, состоящая из сульфидов, окислов железа и силикатов. Из газовой фазы образовались гидросфера и атмосфера. При этом выпавшая на поверхность Земли горячая вода растворила различные химические соединения поверхностных слоев, образовав соленые океаны.

Позднее гипотеза «горячего» начала Земли была подвергнута критике, так как не объясняла наличия на поверхности огромных масс воды и атмосферы, которые не могли удержаться в случае ее высокотемпературного состояния. Кроме того, она не могла убедительно объяснить наличия огромных количеств растворенных в воде и находящихся в осадочных породах карбонатов, хлоридов и сульфидов. Идея образования оболочек Земли по Гольдшмидту также вызывает серьезные возражения, потому что вязкость силикатов при больших давлениях в глубине Земли должна воспрепятствовать расслоению ее вещества и выделению железо-никелевого ядра. В связи с этим была выдвинута гипотеза «холодного» начала Земли, которая получила свое развитие под влиянием так называемой аккреционной теории образования планет солнечной системы (О. Ю. Шмидт, К. Вейдзеккер и др.). Гипотеза «холодного» начала Земли, пользующаяся ныне наибольшей популярностью, исходит из первоначального существования туманности, состоящей из гомогенного облака холодных газов и пыли. Как указывает А. П. Виноградов [29], уже на ранней стадии существования газо-пылевого облака началась его физико-химическая дифференциация с выделением металлической и силикатной фаз, которые в дальнейшем явились основой образования ядер и мантий будущих планет. Предполагают, что на начальной стадии образования Земли температура конденсирующегося вещества была низкой, и вода, так же как и углерод, азот и некоторые другие летучие составляющие, была удержана [359]. В дальнейшем за счет гравитационного тепла, выделявшегося при аккреции, и за счет энергии распада радиоактивных элементов вещество Земли прошло стадию полного или частичного расплавления. В процессе расплавления земного вещества вода и летучие компоненты дегазировали к поверхности Земли, образовав гидросферу и атмосферу.

В свою очередь У. Руби [315] отмечает, что содержание CO_2 в атмосфере и океанах в течение значительного периода геологического времени остается примерно постоянным. По его мнению, если бы лишь 1/100 карбонатов осадоч-

СОДЕРЖАНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ У ПОВЕРХНОСТИ ЗЕМЛИ
И В РАЗРУШЕННЫХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ [315]

Объекты	· 10 ²⁰ г					
	H ₂ O	Углерод в CO ₂	Cl	N	S	H, B, Br и др.
Современные атмосфера, гидро- сфера и биосфера	14 600	1,5	276	39	13	1,7
Древние осадочные породы	2 100	920	30	4	15	15
Всего	16 700	921,5	306	43	28	16,7
Разрушенные изверженные по- роды	130	11	5	0,6	6	3,5
Избыток летучих компонентов	16 570	910,5	301	42,4	22	13,2

ных пород перевести в океан и атмосферу. то никакая жизнь на Земле не могла существовать. С помощью аналитических расчетов, основанных на геохимическом балансе летучих составляющих, содержащихся в древних осадочных породах, в современной гидросфере, атмосфере и биосфере, с одной стороны, и в разрушенных изверженных породах — с другой, он получил весьма интересные данные, которые приведены в табл. 59.

Как видно из табл. 59, в поверхностной зоне Земли содержится огромный избыток летучих составляющих, которые не могли быть выделены в результате разрушения изверженных пород и перехода их в осадки и растворы. Анализируя возможные источники и пути поступления этого избытка летучих компонентов, У. Руби приходит к выводу о постепенном процессе формирования современных океанов за счет поступления воды вместе с другими летучими составляющими из глубоких зон Земли. При этом конкретными источниками выхода воды и летучих на поверхность Земли он называет гидротермальные источники. Следовательно, по мнению Руби, современная гидросфера имеет ювенильное происхождение.

Наряду с удовлетворительным объяснением ряда наблюдаемых фактов, многие авторы отмечают принципиальные противоречия, вытекающие из гипотезы «холодного» начала Земли. Например, А. Рингвуд [314] обратил внимание на чрезвычайно высокое содержание окислов железа и никеля в ультраосновных породах и базальтах, а также на весьма большие объемы CO и CO₂, которые должны были выделиться при восстановлении железа, сформировавшего ядро планеты. Масса этих газов должна была составить половину массы всего ядра, что весьма сомнительно. Остается также проблемой механизм выделения ядра и других оболочек.

Как видим, обе гипотезы имеют серьезные противоречия. Это обстоятельство заставляет искать новые природные факты, которые позволили бы выработать более совершенную модель образования Земли.

Изучение изотопного состава вещества является одним из наиболее совершенных методов исследования для решения задач, связанных с установлением его происхождения. Ниже рассмотрим происхождение гидросферы Земли с позиции наблюдаемого изотопного состава воды.

Содержание дейтерия и кислорода-18 в различных земных и космических объектах

В настоящее время есть надежные физические основы разделения изотопов и уже накоплен богатый фактический материал об изотопном составе воды, находящейся в природе в различных состояниях и формах связи (атмосферная влага, вода океанов и их осадков, поверхностные и подземные воды континентов, жидкие включения пород и минералов, дейтерий и кислород-18 в осадочных и изверженных породах, в метеоритах и лунных образцах). Имеющиеся данные позволяют провести соответствующий анализ под углом зрения происхождения гидросферы Земли.

Следует иметь в виду, что при рассмотрении эволюции изотопного состава любого элемента в предполагаемом широком диапазоне изменения температур изотопное фракционирование этого элемента можно ожидать в строго определенном интервале температур и давлений, соответствующем его фазовым переходам через состояния газ—жидкость—твердое тело. Фракционирование изотопов данного элемента, находящегося в газообразном состоянии, не может наблюдаться во всем интервале температур газовой фазы независимо от фазового состояния других элементов, находящихся в данном объеме газа. Изотопы элемента, находящегося в газообразном состоянии, будут распределяться статистически равномерно по всему объему газа. Если же данный элемент, находящийся в газовой фазе, вступает в реакцию с другими составляющими при достижении соответствующих термодинамических условий образования новых соединений, которое дают конденсированную фазу, то эффект фракционирования начнет проявляться в сторону обеднения тяжелыми изотопами газовой фазы элемента и обогащения ими вновь образующейся фазы. Переход данного соединения в каждое последующее фазовое состояние будет сопровождаться обогащением новой фазы тяжелыми изотопами.

Для однокомпонентной системы изотопный состав конденсированной и газообразной фаз в равновесных условиях определяется давлением паров изотопных разновидностей молекул, образующих конденсированную фазу. При этом, в определенном интервале температур будет происходить обогащение тяжелыми изотопами низкотемпературной фазы. Для воды в интервале температур 220—374° С при изотопном равновесии пара и жидкой фазы наблюдается обеднение жидкой фазы дейтерием. В случае многокомпонентных систем, где данный элемент находится в различных химических соединениях, изотопный состав каждого соединения будет определяться константами изотопного равновесия, которые в свою очередь являются функцией свободной энергии системы.

Рассмотрение данного процесса с термодинамических позиций показывает, что с увеличением температуры системы фракционирование изотопов между различными соединениями уменьшается. При определенных равновесных условиях изотопный состав компонентов или фаз системы будет обеднен или обогащен тем или иным изотопом в соответствии с константой реакции изотопного обмена. А так как константа изотопного равновесия является функцией температуры, изменение последней должно вести к изменению изотопного состава компонентов или фаз за счет реакций изотопного обмена. Например, при температуре 25° С газообразный CO_2 , находясь в изотопном равновесии с водой в жидкой фазе, будет обогащен относительно O^{18} примерно на 40‰ по отношению к кислороду H_2O .

Следует иметь в виду, что в процессе образования Земли и ее последующей эволюции изотопное фракционирование элементов проявлялось и в результате

многочисленных вторичных эффектов, которые были связаны с глобальным или локальным изменением температуры за счет внутренних и внешних источников выделения или поглощения энергии. Изменение изотопного состава воды под действием вторичных температурных эффектов весьма ярко проявляется при взаимодействии открытых водных бассейнов Земли и атмосферы в гидрологическом цикле испарение—конденсация—атмосферные осадки, протекающем в глобальном масштабе. Локальное проявление тех же эффектов наблюдается в закрытых системах при взаимодействии подземных вод с породами, а также при взаимодействии отдельных минералов и других соединений с водой в процессе образования различных пород.

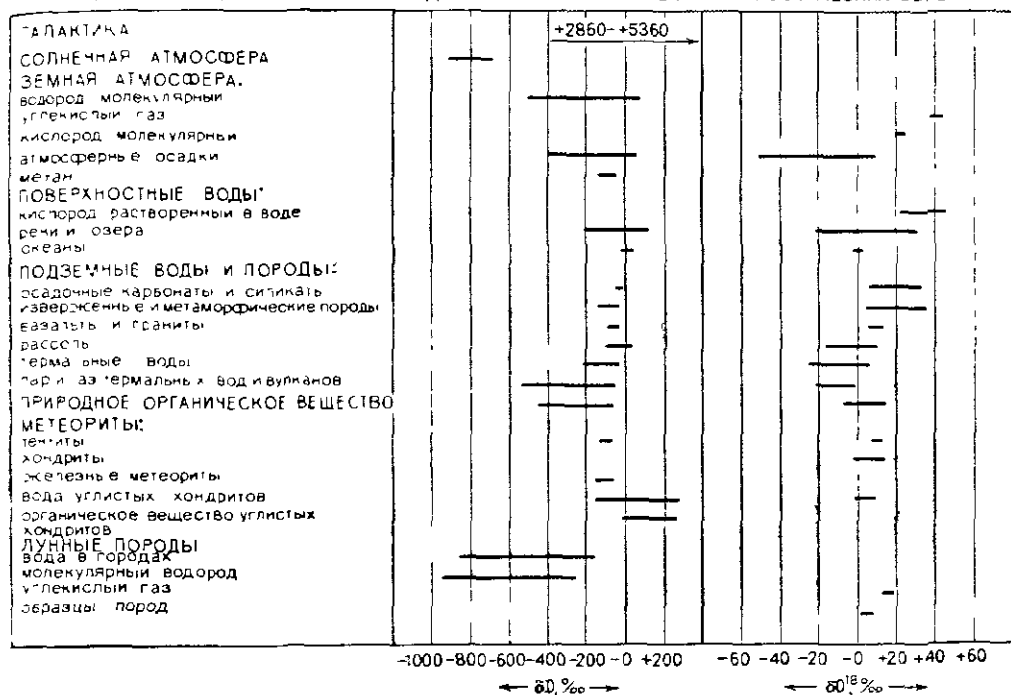
Температурный интервал, в котором регистрируется современными методами фракционирование изотопов воды при ее фазовых переходах, лежит в пределах от -40 до 374°C . В интервале $220-374^{\circ}\text{C}$ знак коэффициента фракционирования для изотопов водорода изменяется. При более высоких температурах различные изотопы воды в данном объеме газовой фазы будут распределяться статистически равномерно. Фракционирование изотопов водорода и кислорода в других соединениях в процессе образования последних и под воздействием вторичных температурных эффектов будет проявляться в иных диапазонах температур. Известно, что при взаимодействии кислорода с силикатной фазой пород его изотопное фракционирование проявляется до температуры 1000°C . При точном знании зависимости коэффициента фракционирования от температуры для двух взаимодействующих компонентов по наблюдаемому изотопному составу можно точно рассчитать температуру их взаимодействия. На этом принципе основана кислородная палеотермометрия, которая используется для определения температуры формирования осадочных и изверженных пород, ледников и других образований Земли.

В настоящее время опубликовано значительное количество работ, в которых приводится изотопный состав воды и других природных и космических объектов. Авторами проанализированы многие из этих работ с целью установления пределов изменения в содержании тяжелых изотопов D и O^{18} в различных объектах (табл. 60).

Нельзя считать, что имеющиеся фактические данные об изотопном составе воды и других объектов являются исчерпывающими, в пределы изотопных вариаций — действительно предельными для всего многообразия рассматриваемых объектов. Напротив, их еще далеко не достаточно. Кроме того, многие авторы, решая свои частные задачи, зачастую выполняли масс-спектрометрические исследования лишь одного из двух рассматриваемых изотопов, что затрудняло нужные сопоставления. Но уже и имеющиеся данные позволили сделать определенные выводы, касающиеся происхождения и эволюции воды на Земле.

Изотопный состав поверхностных вод континентов и атмосферы Земли (см. табл. 60), который определяется исключительно современным температурным режимом земной поверхности, изменяется в широких пределах. При этом наиболее обедненная тяжелыми изотопами вода, как и следует ожидать, зафиксирована в осадках полярных регионов ($\delta\text{D} = -410\text{‰}$, $\delta\text{O}^{18} = -53\text{‰}$ [203]), а наиболее обогащенная — в закрытых бассейнах аридной зоны ($\delta\text{D} = +129\text{‰}$, $\delta\text{O}^{18} = +31,3\text{‰}$ [234]). Следует отметить, что изотопный состав поверхностных вод, атмосферной влаги и газов контролируется температурными эффектами непрерывно протекающего природного цикла испарение—конденсация—осадки. Эти процессы, происходящие при значительных пределах колебания температур на поверхности Земли и в атмосфере, вызывают фракционирование изотопов водорода и кислорода в широком пределе.

СОДЕРЖАНИЕ ДЕИТЕРИЯ И КИСЛОРОДА-18 В РАЗЛИЧНЫХ ЗЕМНЫХ И КОСМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ



Океаническая вода по изотопному составу представляет собой уникальный объект. Проведенные исследования [198, 202, 218, 349] показали, что на глубине 500 м и более она весьма однородна (δD от $+0,19$ до $-0,90$ ‰, $\delta^{18}O$ от $-0,14$ до $-0,45$ ‰). Это дало основание Крейгу предложить ее в качестве стандарта для D и O^{18} . Наибольшие региональные отклонения изотопного состава океанов от средних значений наблюдаются в их поверхностном слое (δD от -25 до $+10$ ‰, $\delta^{18}O$ от $-0,6$ до $+2$ ‰). Они объясняются условиями распределения изотопного состава атмосферных осадков и смешения воды в океане. Несмотря на огромные массы воды, постоянно испаряющиеся с поверхности океанов, что приводит к обогащению тяжелыми изотопами поверхностного слоя воды, не происходит заметного изменения изотопного состава в целом. Объясняется это тем, что в конечном счете вся масса воды снова возвращается в океан. Очевидно, такое положение может сохраняться до тех пор, пока поддерживается общий баланс температуры на Земле. Если этот баланс не будет выдерживаться в течение длительного времени, баланс изотопного состава океанической воды должен быть нарушен. Однако, как показывают палеотемпературные исследования древних океанических осадков и ледников по изотопным отношениям O^{18}/O^{16} [216], пределы колебания температуры поверхности океана в экваториальной зоне за последние 425 тыс. лет не превосходили $5-6^\circ C$. При этом отклонения в изотопных отношениях O^{18}/O^{16} не превышали $0,5$ ‰ от современного уровня. Аналогичные результаты были получены на основе анализа деутерия в воде глинистых минералов морского генезиса различного возраста.

Изотопный и химический состав океанической воды оставался, по всей вероятности, постоянным по крайней мере на протяжении последних

250/300 млн. лет. Это подтверждается большим фактическим материалом, накопленным при палеотемпературных исследованиях, основанных на сравнении изотопных отношений кислорода в органических карбонатах и в раковинах современных и ископаемых моллюсков [15, 134]. Аргументы в пользу стабильности изотопного и химического состава океана за указанный период рассмотрены Р. Боуэном [15].

Принципиальный вопрос представляет анализ изотопного состава глубоких подземных вод, а также содержания D и O^{18} в минералах магматического происхождения и в древнейших породах земной коры и верхней мантии. Имеющиеся исследования по изучению изотопных отношений различных типов минерализованных подземных вод и рассолов многих нефтегазоносных провинциях США, Канады, Японии и СССР рассмотрены в главе II. Найдено, что относительное содержание дейтерия в этих водах колеблется от $+29$ до -109‰ , с явной общей тенденцией к обеднению их тяжелыми изотопами относительно океанической воды. На основе детального анализа изотопного состава всех основных типов подземных вод в провинции Альберта (Канада) Б. Хитчен и И. Фридман [259] показали, что соленые воды и рассолы этого бассейна образовались не путем простого выпаривания первичных соленых вод морского химического состава, как это предполагалось ранее, а в результате многократного пополнения их выпадающими атмосферными осадками соответствующего изотопного состава в различное геологическое время.

Многими исследователями показано, что водовмещающие карбонатные и силикатные породы повсеместно обогащены тяжелыми изотопами кислорода. У глубоких подземных вод, обедненных тяжелыми изотопами за счет смешения с атмосферными осадками в процессе их формирования, при взаимодействии с водовмещающими карбонатами и силикатами при соответствующих температурах имел место кислородный обмен. Этот процесс привел к некоторому обогащению рассолов тяжелым кислородом по сравнению с местными осадками, а иногда и по сравнению с океанической водой.

Другим важным фактором, приведшим в ряде случаев к обогащению тяжелыми изотопами D и O^{18} глубоких подземных вод, было поверхностное испарение воды на определенной стадии формирования этих бассейнов (когда они представляли собой внутренние моря и озера).

Пределы изменения изотопного состава термальных вод на Земле от -18 до -207‰ для D и от $+7.5$ до -25‰ для O^{18} . Пределы изменения этих величин для пара и газа термальных источников и вулканов от -40 до -520‰ для D и от $+0.7$ до -22.5‰ для O^{18} . Как отмечалось выше, У. Руби [315] и другие полагают, что термальные воды из кристаллических пород и районов современного вулканизма являются источниками выхода ювенильной воды на Земле и образования современных океанов. Г. Крейгом [203] проведен детальный анализ изотопного состава воды термальных источников, имеющих выход на поверхности многих участков Земли. Эти исследования показали, что все без исключения термальные источники по содержанию дейтерия идентичны местным атмосферным осадкам. Наблюдаемое практически во всех случаях отклонение в содержании O^{18} в сторону обогащения им термальных вод по сравнению с местными атмосферными осадками объяснено влиянием эффекта кислородного изотопного сдвига при взаимодействии этих вод с карбонатными и силикатными водовмещающими породами.

Содержания трития в термальных водах, по данным П. Теодорсона в Исландии, Ф. Бегемана [174] в США и других, идентичны содержанию трития в местных поверхностных водах и дождевых осадках. Учитывая, что тритий является

изотопом космогенного происхождения и образуется дополнительно лишь при испытаниях атомных и водородных бомб, возможность его поступления из других подземных источников полностью исключается. При этом период обращения атмосферных и поверхностных вод в питающихся ими термальных источниках — от нескольких месяцев до нескольких лет.

Таким образом, указанные выше исследования не свидетельствуют в пользу выхода ювенильных вод из термальных источников.

Рассмотрим содержания D и O^{18} в осадочных породах, в минералах магматических пород, в гранитах и базальтах. Пределы изменения этих изотопов см. в табл. 60. В целом следует отметить, что изотопные отношения водорода для всех перечисленных типов пород лежат в области отрицательных значений относительно их содержания в океанической воде, а значения O^{18} для тех же пород — в области положительных величин. При этом изотопное отношение кислорода для базальтов $6-7\text{‰}$, для гранитов и изверженных пород $7-12\text{‰}$. В более молодых карбонатных и силикатных осадочных породах (не старше рифейских) относительное содержание тяжелого кислорода изменяется от $+25$ до $+38\text{‰}$, в то время как в древних (протерозойских, архейских и древнее) карбонатах, глинистых и кремнистых сланцах оно гораздо ниже — от $+7$ до $+25\text{‰}$. Глобальный характер общей тенденции уменьшения содержания тяжелого кислорода с возрастом трактуется по-разному.

Дж. Вебер [366], исследовавший более 600 образцов древних и современных кальцитов и доломитов из различных географических районов мира, находит, что закономерное повышение содержания кислорода-18 в более молодых карбонатных породах связано с обогащением океанической воды тяжелым кислородом за счет выхода ювенильных вод по мере роста океана во времени.

С. Сильверман [328] полагает, что первичный океан, если он образовался за счет выхода ювенильных вод, должен быть тяжелее по O^{18} по сравнению с современной океанической водой. При расплаве глубинных пород Земли и дегазации из них воды последняя, будучи в равновесии с большими массами силикатов мантии, должна содержать тяжелого кислорода по крайней мере $+7\text{‰}$.

Г. Крейг [203] также считает, что если океан образуется за счет выхода ювенильных вод, то первичный океан должен иметь относительное содержание кислорода-18 около $+7\text{‰}$. Последующее обеднение океанической воды O^{18} могло происходить за счет накопления карбонатных и силикатных осадочных пород, которые обогащены тяжелым кислородом по сравнению с исходными изверженными породами. Крейг полагает, что первичные карбонаты кальция и силикаты выпадают в осадок с относительным содержанием O^{18} до $+30\text{‰}$. Со временем в результате изотопного обмена с пресными водами относительное содержание тяжелого кислорода в осадочных породах в среднем снижается до $+20\text{‰}$. Поскольку исходные изверженные породы до их разрушения имели O^{18} в среднем около $+10\text{‰}$, то при образовании осадочных пород должно происходить непрерывное во времени обеднение тяжелым кислородом океана.

А. М. Мигдисов и др. [22] отмечают важность в изотопной эволюции океана таких процессов, как вулканическая деятельность Земли, которая сопровождается усилением выветривания изверженных пород и седиментаций продуктов этого процесса. Этот процесс должен приводить к обеднению океана тяжелым кислородом. Кроме того, вулканические извержения сопровождаются выходом ювенильной воды и CO_2 , что ведет к обогащению океана O^{18} . К аналогичному эффекту приводит и процесс глубинного метаморфизма осадочных пород, который сопровождается выходом в океан освобождающейся воды и CO_2 , обогащенных тяжелым кислородом.

Следует отметить, что возможная вулканическая активность в отдельные геологические эпохи и связанный с нею процесс седиментации пород вряд ли могли заметно повлиять на изменение содержания O^{18} в океане в силу слишком большой разницы в массах кислорода в океанической воде и в осадочных породах, образовавшихся в отдельные эпохи в период вулканической активности. С. Савин и С. Эпштейн (см. табл. 21, 22) произвели оценку глобального влияния процесса седиментации на изменение изотопного состава воды океана за всю обозримую историю Земли. Они нашли, что все накопившиеся осадочные породы (целагические осадки, карбонаты, песчанки и глины) могли привести к обеднению гидросферы по кислороду — 18 на $3^0/_{00}$, а за весь посткембрийский период — всего на $0,6^0/_{00}$. Что касается дейтерия, то обогащение им океана при седиментации за всю историю не более $0,3^0/_{00}$, т. е. меньше, чем ошибки наших измерений.

Рассматривая возможные периодические изменения изотопного состава воды океана, отметим, что более сильным конкурирующим процессом, чем седиментация пород во время вулканической активности, являются постоянные температурные флуктуации Земли во времени и связанное с ними накопление и таяние льда в ледниковые и межледниковые периоды. По данным Г. Крейга [203], лишь в плейстоценовый период колебания содержания O^{18} в океане составляли до $1^0/_{00}$ и дейтерия — до $7^0/_{00}$, в более ранние эпохи эти изменения могли быть еще больше.

Поступления в океан ювенильной воды при вулканических извержениях до сих пор не подтверждены экспериментально. Некоторые исследователи [171, 240, 271], изучая изотопный состав воды в вулканических лавах и газах, не считают, что эта вода является ювенильной. Лишь Кокубу с соавторами [271], анализируя жидкие включения в образцах японских базальтов, заключили, что они имеют дело с магматической водой. Позднее Крейг показал, что эта вода по изотопным отношениям водорода и кислорода ложится на кривую местных атмосферных осадков и, следовательно, имеет метеорное происхождение.

Содержание дейтерия в воде вулканических лав и газов колеблется в широких пределах. По данным И. Фридмана [240], проводившего исследования при извержении вулкана на Гавайских островах в 1959—1960 гг., значение дейтерия в воде из образцов лавы, взятых с вершины вулкана, изменялось от -55 до $-79^0/_{00}$, а для образцов, взятых со склонов вулкана, от -57 до $-91^0/_{00}$.

Б. Арназон [171] в течение 2,5 лет проводил исследования изотопного состава водяного пара и газов при извержениях в 1964—1967 гг. одного из исландских вулканов. Его данные близки к данным Фридмана и показывают содержание дейтерия в среднем $-55,3^0/_{00}$.

С. Шенпард и С. Эпштейн [326], исследуя наиболее древние (до 1,14 млрд. лет) образцы пород и минералов (перидотит, оливин, дунит, кимберлит и др.), которые, по их мнению, представляют породы верхней мантии или нижней части земной коры, нашли, что среднее значение дейтерия в них составляет $-58 \pm 18^0/_{00}$. На основе полученных данных фракционирование изотопов водорода между флогопитами и водой при температуре 700°C может быть около $10^0/_{00}$. В связи с этим отношение D/H для ювенильной воды должно составлять $-48 \pm 20^0/_{00}$ относительно СМОВ.

Широкие пределы изменения содержания дейтерия в земных объектах от -12 до $-430^0/_{00}$ зафиксированы в различных органических соединениях. Пределы изменения содержания O^{18} — от $+16$ до $-5^0/_{00}$. Это можно объяснить лишь наличием значительных пределов фракционирования изотопов водорода и кислорода при протекании окислительно-восстановительных процессов образования и эволюции природных органических соединений.

Интересно отметить, что содержание дейтерия в нефти в отложениях различного генезиса и возраста колеблется около -100‰ относительно стандарта. Процесс фотосинтеза в природе, несмотря на его важность в геохимии верхних оболочек Земли, не мог оказать существенного влияния на эволюцию изотопов водорода и кислорода в гидросфере, поскольку масса накопленного за историю Земли органического вещества весьма мала по сравнению с массой осадочных пород и, тем более, с массой воды в гидросфере.

При рассмотрении изотопного содержания D и O^{18} в различных типах метеоритов обращает на себя внимание широкий предел изменения содержания дейтерия в углистых хондритах. Как показали исследования изотопного состава воды и органических соединений в углистых хондритах [185], верхние пределы изменения содержания дейтерия в этих двух соединениях весьма близки и достигают $+290$ и $+275\text{‰}$, в то время как нижние пределы имеют значения -154 и -15‰ соответственно.

При исследовании изотопных отношений кислорода в минералах каменных метеоритов [305, 312, 362], наряду с многими общими чертами, которые сближают их с земными аналогами, выявлен и ряд особенностей. Так, содержание O^{18} в метеоритном пироксене в зависимости от типа метеорита изменяется от -0.5 до $+8,6\text{‰}$, а в пироксене земных изверженных пород — от $+5,5$ до $+6,6\text{‰}$. Оливин углистых хондритов имеет значительные вариации в содержании O^{18} , которые примерно на 6‰ ниже, чем в оливине других каменных метеоритов. Если земные базальты и габбро обогащены O^{18} по сравнению с ультраосновными породами, то базальтовые ахондриты обеднены им по сравнению с ультраосновными хондритами.

По содержанию D и O^{18} метеориты в целом как сложные химические образования не проявляют полной идентичности ни с одним типом земных пород. В то же время пределы изменения изотопных отношений указывают на их близкое родство с отдельными типами пород. Здесь можно констатировать, что окружающие условия формирования метеоритов и земных пород были разные.

Естественный интерес в плане рассматриваемой проблемы представляют данные по изучению изотопного состава лунных пород, доставленных космическими аппаратами СССР и США. Результаты опубликованных анализов изотопного состава воды в лунной пыли и брекчии из моря Спокойствия [222, 364], количество которой от 81 до 810 молекул на миллион других и водородного газа — от 18 до 66 молекул на миллион других, показывают крайне низкое содержание в них дейтерия. Однако пределы изменения в содержании дейтерия в таких малых количествах колеблются широко: от -158 до -870‰ для воды и от -830 до -970‰ для водородного газа. Эти данные свидетельствуют о не-земном происхождении воды и водородного газа на лунной поверхности. Кроме того, широкие пределы колебания в содержании изотопов водорода говорят о различных условиях температурной истории исследованных образцов пород.

Пределы колебания в содержании O^{18} по данным анализов [222, 302, 364] значительно уже, чем для дейтерия, от $+19$ до $+14\text{‰}$ для углекислого газа и от $+7,2$ до $+2,8\text{‰}$ для образцов пород. Весьма интересная картина изотопного состава кислорода обнаружена при анализе отдельных минералов лунных пород, которые представляют более первичные образования, чем пыль и брекчия. В образцах, доставленных из Океана Бурь [223, 302, 346], иная картина. Если изотопный состав кислорода лежит примерно в тех же пределах ($+7,15$ — $+3,83\text{‰}$), то содержание дейтерия значительно выше, а внутри одного из кристаллических образований оно достигает $+283\text{‰}$ [346].

По поводу существования воды в лунных породах есть противоположные мнения. И. Фридман [346, 364] утверждает, что в образцах лунных пород присутствует вода. С. Эпштейн [221, 222, 223] склонен отнести полученную им воду к числу загрязнений, занесенных астронавтами или попавших при доставке и обработке образцов. При анализе образцов лунных пород, доставленных во время полетов Аполлона-14 и 15, Эпштейн [221] отмечает весьма высокую однородность пород в целом по кислороду-18 (изменения от $+5,53$ до $+6,62\text{‰}$). Выделенные количества воды (около 10 моль/г) содержат дейтерий от -227 до -419‰ . Отношение $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ для этой воды изменяется от $-5,9$ до $-18,2\text{‰}$. Полученные значения весьма близки к содержанию O^{18} в атмосферной влаге района Лос-Анджелеса, где производились анализы. Это обстоятельство дало основание Эпштейну допустить возможность загрязнения анализируемых образцов местной влагой. Содержание дейтерия в составе газообразного водорода, как и ранее, оказалось низким (около 3 молекул на миллион). При этом отношение D/H изменялись от -250 до -902‰ .

Происхождение гидросферы Земли

При анализе изотопного состава воды в различных земных и космических объектах в целом обращают на себя внимание следующие факты.

1. При весьма широком диапазоне изменения содержания D и O^{18} в разнообразных объектах изотопный состав воды океанов остается постоянным и стабильно сохраняется на протяжении длительного времени.

2. Содержание дейтерия во всех земных и космических объектах имеет достаточно однозначную тенденцию в сторону обеднения по сравнению с его содержанием в океанической воде, достигая в газообразной фазе молекулярного водорода (см. табл. 60) значений, характерных для атмосферы Солнца. Исключения составляют лишь углистые хондриты и лунные породы, в которых вода и молекулярный водород в ряде случаев обогащены дейтерием. По-видимому, это может быть объяснено температурными изменениями, которые должны были иметь место при их образовании и последующей эволюции вещества, а также влиянием солнечного ветра.

3. Изотопный состав воды в современных океанах не свидетельствует в пользу идей об их образовании за счет выхода ювенильных вод из глубоких недр Земли.

4. Подземные воды обеднены O^{18} относительно пород и минералов.

5. Гидросфера в целом обогащена дейтерием и обеднена кислородом-18 относительно горных пород и минералов.

6. Метеориты и образцы лунных пород отличаются по изотопному составу водорода от земных объектов. В то же время пределы изменения содержания O^{18} в образцах лунных пород близки к таковым для земных пород аналогичного химического состава. Эти обстоятельства могут свидетельствовать об общности материала, из которого происходило образование Земли, Луны и метеоритов, но при различных температурных условиях и последовательности протекания процесса во времени и в пространстве. Отмечено исключительно малое содержание воды в лунных породах, а некоторыми исследователями ее присутствие вообще ставится под сомнение.

Как же согласуются отмеченные выше факты с существующими представлениями о происхождении гидросферы Земли, и в первую очередь океана, вытекающими из гипотез «холодного» и «горячего» начала образования Земли?

Если исходить из гипотезы «холодного» начала, то гидросфера должна была образоваться в процессе дегазации и выхода на поверхность Земли ее легких компонентов при глобальном или частичном расплавлении первичного холодного гомогенного газо-жидкого тела. В этом случае вода первичного океана должна иметь относительное содержание O^{18} от $+7$ до 9% , соответствующее изотопному отношению кислорода для базальтов или гранитов. Содержание дейтерия в воде первичного океана должно быть около -80% , если принимать его по изверженным породам [203], около -60% , если делать оценку по вулканическому водяному пару и газам [171, 240], и $-48 \pm 20\%$, если ориентироваться на древние породы из верхней мантии [326].

Как видим, современный океан по сравнению с вероятным первичным значительно обогащен дейтерием и обеднен кислородом-18.

Из известных причин, которые могли привести первичный океан к обогащению дейтерием, обычно называют процесс диссипации свободного водорода из гравитационного поля Земли, при котором в основном улетучивается протий. Действительно, с достаточной степенью приближения можно считать, что скорости улетучивания молекул H_2 и HD пропорциональны $\sqrt{M_{HD}/M_H} = 1,22$. Эта величина может быть принята в качестве коэффициента разделения изотопов водорода по аналогии с коэффициентом разделения в диффузионных процессах. В этом случае легко подсчитать, что повышение концентрации дейтерия в океане на 20% за счет потери протия может быть достигнуто лишь при уменьшении массы океана на 11%. Если свободный водород образуется в верхних слоях атмосферы при фотодиссоциации молекул воды, то уменьшение объема океана на 11% при его массе в $1,4 \cdot 10^{24}$ г должно привести к появлению в атмосфере свободного кислорода в количестве $1,25 \cdot 10^{23}$ г. При концентрации дейтерия в ювенильной воде ниже чем -20% (например, -48% по Эпштейну или -80% по Крейгу), количество свободного кислорода в атмосфере должно было пропорционально возрасти. Если учесть ту часть кислорода, которая пошла на окисление изверженных пород (порядка $2,8 \cdot 10^{21}$ г) и была захоронена с ископаемым органическим веществом (около 10^{19} г), то в атмосфере Земли все равно должны были накопиться огромные массы свободного кислорода, превышающие более чем на два порядка современное его содержание в атмосфере. В действительности этого не наблюдается, и до сих пор полагают, что свободный кислород на Земле образовался за счет процессов фотосинтеза в биосфере.

Как показали теоретические расчеты В. Н. Соифера и др. [122], возможная эффективность потерь протия при диссипации водорода из поля Земли весьма низкая. По этим расчетам увеличение концентрации дейтерия за счет указанного процесса за последние 500 млн. лет практически не имело места. Так что требуемое обогащение океана на $50-80\%$ за счет диссипации протия не обосновывается.

Выше мы уже рассматривали возможный предел обогащения океана дейтерием при седиментации разрушенных изверженных пород. Этот эффект оказывается весьма незначительным и составляет всего $0,3\%$. Поскольку другие механизмы обогащения гидросферы дейтерием неизвестны, то вероятность такого явления сомнительна.

Рассмотрим пути обеднения первичного океана кислородом-18. Наиболее эффективным из них является процесс седиментации пород. Несмотря на возможные неточности в оценке исходных для расчета количеств различных типов осадочных пород (эти цифры у разных авторов значительно отличаются), результирующий эффект процесса седиментации пород, полученный С. Савиным и С. Эпштейном [318] и составляющий 3% , по крайней мере не занижен. В этом

Однако в этом случае постоянство выражения (123) для потенциальной и кинетической энергии будет нарушено, т. е.

$$\frac{kGm^2}{R_i} \neq mv_i^2.$$

После подстановки вместо R_i и v_i их значений получаем

$$\frac{kGm^2}{R_0} n \neq m_0^2 n^2.$$

Выполнение условия (123) возможно, если

$$R_i = \frac{R_0}{n}, \quad (126)$$

$$v_i = v_0 \sqrt{n}.$$

Тогда будем иметь

$$\frac{kGm^2}{R_i} = mv_i^2,$$

так как

$$\frac{kGm^2}{R_0} n = mv_0^2 (\sqrt{n})^2.$$

Но теперь будет иметь место потеря углового момента исходного облака

$$M_i = mR_i v_i = m \frac{R_0}{n} v_0 \sqrt{n} = \frac{M}{\sqrt{n}}. \quad (127)$$

Из выражения (127) следует, что при условии сохранения соотношения для облака (123) его сжатие будет сопровождаться потерей большей части углового момента, что и наблюдается для тел солнечной системы. Очевидно, этот процесс должен сопровождаться также потерей части массы, величина которой зависит от закона распределения массы в исходном газовом облаке.

Теперь возникает вопрос, как можно объяснить с рассматриваемых позиций медленное вращение Солнца, если оно образовалось в результате сжатия газового облака и выделения из него планет, воспринявших основной угловой момент.

Если при сжатии облака соблюдалось условие (126), то из соотношения угловых скоростей вращения для Солнца ($\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$) и Меркурия ($\sim 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$) нетрудно найти, что радиус современного солнечного газового шара должен быть равен $\sim 2,5 \cdot 10^{12} \text{ см}$. Этот радиус является возможным пределом гравитационного сжатия протосолнечного облака. Если рассматривать равновесие современного солнечного газового шара как замкнутой системы с учетом только гравитационных и центробежных сил и принять среднюю угловую скорость его вращения равной наблюдаемой ($\omega \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$), то условие равновесия такого шара на экваторе по закону Ньютона должно выражаться соотношением:

$$\frac{Gm}{R^2} = \omega^2 R. \quad (128)$$

Из уравнения (128) находим, что радиус R такого шара действительно равен $\sim 2,5 \cdot 10^{12} \text{ см}$. Следовательно, есть основания полагать, что принимаемый радиус Солнца, равный $\sim 7 \cdot 10^{10} \text{ см}$, является лишь радиусом оптически видимого солнечного диска. Внешняя же газовая оболочка всего газового шара Солнца из-за низкой плотности газа не просматривается.

Приведенные соображения и принципиальные оценки дают основание полагать, что земное облако выделилось из единого солнечного облака в процессе его сжатия. Сжатие земного облака сопровождалось дальнейшим разогревом и химической дифференциацией газа, привело к выделению лунного образования и завершилось температурной конденсацией обоих тел.

Согласно идее К. Тюркьяна и Д. Кларка [358], можно предположить, что процесс формирования Земли протекал последовательно, в порядке, отвечающем температурам конденсации отдельных химических соединений. Соединения железа и никеля с кремнием и магнием имеют наиболее высокую температуру конденсации. Они образовали ядро нашей планеты. Сульфиды и силикаты имеют более низкую температуру конденсации. Они образовали мантию Земли. Вода, имеющая наиболее низкую температуру конденсации, вероятно, выпала на поверхность Земли на самой последней стадии ее формирования. Несконденсировавшаяся часть газа осталась в виде первичной атмосферы.

Из анализа последних данных космохимии, полученных разными авторами при изучении метеоритов, имеются веские доводы в пользу предположения о возможности образования хондр и индивидуальных зерен каменных и железных метеоритов непосредственно из газовой фазы облака солнечного химического состава [181, 182, 278, 279, 372].

Рассмотрим, при каких условиях и в какой последовательности должен был протекать процесс конденсации химических элементов и их соединений при охлаждении газообразного облака, если такой процесс имел место.

Вопросами конденсации химических элементов и соединений из газообразного вещества занимались ранее Г. Юри [360], И. Вуд [372], А. Рингвуд [314], Г. Лорд [284], Е. Андерс [169] и др. Их усилия были направлены главным образом на то, чтобы объяснить наблюдаемую картину обеднения летучими элементами различных типов метеоритов и планет. На основе их расчетов было установлено, что в разнообразных типах метеоритов наблюдаются закономерности в содержании высокотемпературной нелетучей и низкотемпературной летучей фракции сконденсировавшегося вещества. В то же время в объяснении химического состава метеоритов на основе полученных расчетов встретились трудности, связанные с непостоянством степени обеднения разных типов метеоритов отдельными группами летучих элементов.

Позднее Д. Лаример [278] более детально исследовал условия фракционирования химических элементов в хондритах. Для расчета температур конденсации элементов он использовал известные уравнения термодинамики идеальных газов, базируясь при этом на данных о космической распространенности элементов, полученных ранее А. Камероном. За начало конденсации газа Д. Лаример принимал момент, когда при достижении соответствующих термодинамических условий давление пара в газообразном облаке для данного элемента реальной распространенности достигает соответствующего парциального давления. Расчеты были выполнены для равновесных условий конденсации с допущением, что этот процесс происходил в водородном газе, а конденсирующиеся элементы находились в атомарном или простейшем молекулярном состоянии.

В табл. 61 приведены расчетные температуры конденсации элементов, полученные Д. Ларимером для двух значений общего давления газа P_T в облаке. Из табл. 61 видно, что температура конденсации элементов при двух различных значениях давления газа мало влияет на последовательность их конденсации.

Расчет температур конденсации различных сложных химических соединений Д. Лаример выполнил на основе того же принципа достижения данным

Таблица 61

РАСЧЕТНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КОНДЕНСАЦИИ ЧИСТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ПО ЛАРИМЕРУ)

$P_T = 10^5 \text{ Н/м}^2$		$P_T = 6.6 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$		$P_T = 10^5 \text{ Н/м}^2$		$P_T = 6.6 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$	
Элементы	$T^\circ, \text{ К}$	Элементы	$T^\circ, \text{ К}$	Элементы	$T^\circ, \text{ К}$	Элементы	$T^\circ, \text{ К}$
Fe	1790	Fe	1620	Pb	655	Pb	570
V	1760	V	1500	Bi	620	Bi	530
Ni	1690	Ni	1440	Sb ₂	590	Sb ₂	515
Cu	1260	Sc	1090	Tl	540	Tl	475
Sc	1250	Cu	1045	Te	517	Te	460
Mn	1195	Ge	980	Zn	503	Zn	430
Ge	1150	Au	970	S ₂	489	S ₂	400
Au	1100	Mn	920	Se	416	Se	375
Ga	1015	Ga	880	Cd	356	Cd	318
Sn	940	Sn	806	Hg	196	Hg	181
Ag	880	Ag	780	I ₂	185	I ₂	169
In	765	In	670				

соединением соответствующего ему парциального давления, получаемого из уравнения термодинамики газа. Однако в данном случае оказалось необходимым учитывать возможное распределение каждого элемента в разных соединениях. Это было сделано путем расчета констант равновесия по термодинамическим константам продуктов реакций.

В табл. 62 приведены расчетные температуры конденсации силикатов и других соединений, вычисленные Д. Ларимером также для двух значений общего давления газа P_T в облаке. Из этой таблицы видно, что первыми из химических соединений должны были конденсироваться силикаты, богатые кальцием и магнием. Затем, при более низких температурах — соединения кремния с натрием, калием и цинком. Соединения кремния с железом должны образовываться после конденсации чистого железа.

При рассмотрении задачи о конденсации различных элементов, соединений и сплавов принципиальное значение имеет общее давление пара, являющееся функцией плотности среды, распространенность элементов и их соотношение. Лаример считал, что процесс конденсации соединений и сплавов зависит от кинетики и реакций скорости диффузии. Поэтому при быстром остывании газа образование сплавов затруднено из-за отсутствия необходимых условий равновесия.

В связи с этим при быстром остывании газа могла происходить конденсация чистых элементов и соединений. При его медленном охлаждении будет удерживаться диффузионное равновесие в системе газ—конденсат, что ведет к образованию сплавов и твердых растворов. При быстром остывании газа $T \approx 1350^\circ \text{ К}$ первыми будут конденсироваться железо, никель и соединения магния и кремния, которые составят основную часть конденсатов. При температурах $1300\text{—}1100^\circ \text{ К}$ образуются щелочные металлы (Na, K, Rb). Элементы, которыми умеренно обеднены простые хондриты (Sn, Ga, Ge, Au, Cu), конденсируются при температурах $1000\text{—}700^\circ \text{ К}$. Группа более летучих элементов (Zn, Cd, Ag, Te) и FeS конденсируется при температуре, близкой к 680° К . Наконец, группа элементов, которыми наиболее обеднены простые хондриты (Pb, Bi, In, Tl), конденсируется при температуре ниже 500° К .

РАСЧЕТНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КОНДЕНСАЦИИ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ
И ЭЛЕМЕНТОВ (ПО ЛАРИМЕРУ)

$P_T = 10^6 \text{ Н/м}^2$		$P_T = 6,6 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$		$P_T = 10^6 \text{ Н/м}^2$		$P_T = 6,6 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$	
Соединения и элементы	$T^\circ, \text{ К}$	Соединения и элементы	$T^\circ, \text{ К}$	Соединения и элементы	$T^\circ, \text{ К}$	Соединения и элементы	$T^\circ, \text{ К}$
MgAl ₂ O ₄	2050	CaTiO ₃	1740	Cu	1280	Cu	1090
CaTiO ₃	2010	MgAl ₂ O ₄	1680	Ge	1150	Ge	970
Al ₂ SiO ₅	1920	Al ₂ SiO ₅	1650	Au	1100	Au	920
Ca ₂ SiO ₄	1900	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1620	Ga	1015	Ga	880
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1900	Fe	1620	Sn	940	Zn ₂ SiO ₄	820
CaSiO ₃	1860	Ca ₂ SiO ₄	1600	Zn ₂ SiO ₄	930	Sn	806
Fe	1790	Ca ₂ SiO ₃	1580	Ag	880	Ag	788
CaMgSi ₂ O ₆	1770	CaMgSi ₂ O ₆	1560	ZnS	790	ZnS	730
KAlSi ₂ O ₈	1720	KAlSi ₂ O ₈	1470	FeS	680	FeS	630
Ni	1690	MgSiO ₃	1470	Pb	655	Pb	570
MgSiO ₃	1670	SiO ₂	1450	CdS	625	CdS	570
SiO ₂	1650	Ni	1440	Bi	620	PbCl ₂	535
Mg ₂ SiO ₄	1620	Mg ₂ SiO ₄	1420	PbCl ₂	570	Bi	530
NaAlSi ₃ O ₈	1550	NaAlSi ₃ O ₈	1320	Tl	540	Tl	475
MnSiO ₃	1410	MnSiO ₃	1240	In	400	Fe ₃ O ₄	400
Na ₂ SiO ₃	1350	MnS	1160	Fe ₃ O ₄	400	In	360
K ₂ SiO ₃	1320	Na ₂ SiO ₃	1160	H ₂ O	260	H ₂ O	210
MnS	1300	K ₂ SiO ₃	1120	Hg	196	Hg	181

На основе полученных данных И. Лаример пришел к выводу, что наблюдаемая картина фракционирования химических элементов в хондритах связана с их фракционированием в солнечной туманности в процессе конденсации этих элементов и соединений. Последующий процесс разогрева метеоритных тел, который он допускал, не привел к дальнейшему фракционированию, кроме наиболее летучих элементов, инертных газов и ртути.

Дальнейшие исследования Д. Ларимера и Е. Андерса [279] по изучению наблюдаемого фракционирования 31 наиболее летучего элемента в углистых и обычных хондритах привели авторов к следующему заключению. В углистых хондритах типа I, II и III и энстатитовых хондритах типа I распространенность этих элементов закономерно уменьшается. Если распространенность элементов в углистых хондритах типа I принять за единицу, то в хондритах других типов распространенность элементов имеет соотношения: 1 : 0,6 : 0,3 : 0,7. В обычных хондритах и энстатитовых хондритах типа II девять элементов (Au, Cu, F, Ga, Ge, S, Sb, Se, Sn) имеет примерно постоянный коэффициент, равный ~0,25 и ~0,5. Другие восемнадцать элементов (Ag, Bi, Br, C, Cd, Cl, Cs, H, Hg, I, In, Kr, N, Pb, Tl, Te, Xe, Zn) — коэффициент 0,002.

На основе приведенных фактических данных авторы сделали предположение о том, что хондриты состоят из смеси двух типов вещества: низкотемпературной фракции, которая составляет основу скоонденсировавшегося вещества, удерживающего летучие компоненты, и высокотемпературной фракции, представленной отдельными хондрами и зернами металла, утеравшими летучие элементы. Кроме того, эти факты свидетельствуют о вероятном образовании указанных фракций непосредственно из высокотемпературной туманности при ее охлаждении. Они не могли образоваться в каких-либо родительских метеоритных

телах. Были сделаны также заключения о вероятных температурах образования метеоритов: для углистых хондритов $T \leq 400^\circ \text{K}$, для энстатитовых (тип I) $400\text{—}480^\circ \text{K}$, для обычных и энстатитовых (тип II) хондритов $530\text{—}680^\circ \text{K}$ и для неравновесных обычных хондритов $\leq 530^\circ \text{K}$. Эти температуры значительно выше температуры тел пояса астероидов, равной 170°K . На основе выдвинутой гипотезы авторы предположили, что энстатитовые хондриты поступают из внутреннего кольца пояса астероидов, обычные хондриты — из его центральной части и углистые — из внешнего кольца.

Анализируя возможные пути формирования Земли с позиций двухкомпонентной модели, Д. Лаример и Е. Андерс заключили, что если исходить из предложенной гипотезы, то высокотемпературная составляющая могла образовать ядро планеты при температуре $\geq 1150^\circ \text{K}$. Низкотемпературная фракция должна при этом составить не более 10%. Учитывая фактическую распространенность Bi , Iu и Ti в земной коре, а также возможно большее первоначальное давление газа и более высокую температуру на расстоянии 1 а. е. от Солнца, температура образования поверхностных слоев планеты должна быть $\leq 400^\circ \text{K}$. Д. Лаример и Е. Андерс, развивая свою гипотезу, натолкнулись на ряд трудностей. Энстатитовые хондриты типа I должны были образоваться при очень высоких давлениях, чтобы удержать Ti при $T = 400^\circ \text{K}$. Наличие графита в них требует высоких температур, а присутствие воды — низких. Неудовлетворительным оказались условия образования углистых хондритов, которые не должны быть гидратированными, в то время как большинство из них гидратировано. В целом процесс фракционирования в первичной солнечной туманности, по их мнению, носил локальный характер.

Позднее М. Бландер, Д. Катц и М. Абдель-Гавад [181, 182] рассмотрели задачу о конденсации из горячей газовой туманности первичных образований, из которых в дальнейшем могли формироваться планеты и метеориты, исходя из неравновесных условий конденсации. Они предполагали, что химический состав остывающего газа соответствовал составу элементов в солнечной системе. Положив в основу данные, полученные ранее Г. Зюссом, Г. Юри и А. Камероном, авторы [181, 182] приняли следующее отношение для основных составляющих газа: $\text{H}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{Mg} : \text{Fe}$ как $10^{10,0} : 10^{7,0} : 10^{5,5} : 10^{5,4} : 10^{5,3}$. Полагалось, что охлаждение туманности шло за счет потерь энергии на излучение и другие возможные процессы, в результате чего происходило быстрое охлаждение газа на периферии и медленное — внутри туманности. Конденсация газа определялась его давлением и скоростью охлаждения. При этих условиях верхний предел давления и нижний предел скорости охлаждения в центре туманности будет тем ниже, чем больше размер туманности. Процесс конденсации протекал в неравновесных условиях и носил пороговый характер. В работе [181, 182] было показано, что при павобатическом процессе охлаждения газа в определенных условиях в первую очередь будет выпадать в осадок железо, а потом силикатная фаза. При этом соединения, обогащенные кальцием, могут конденсироваться раньше силикатов. Найдено, что процесс конденсации вещества в условиях ограниченного равновесия приводит к более широким варпациям отношений химических элементов в продуктах конденсации, что объясняет высокое содержание окислов железа в силикатной фазе, а также наблюдаемые факты различного содержания летучих элементов в хондритах. Наконец, авторы исследовали механизм образования отдельных хондр в метеоритах и на основе полученных экспериментальных данных показали, что они являются первичными образованиями капельножидкого конденсата, выпавшего в переохлажденном состоянии и застывшего позднее до твердого состояния.

Результаты исследований И. Вуда, Д. Ларимера, М. Бландера и др., проведенных с позиции термодинамики газа, являются весьма важными.

1. Было показано, что первичное планетное облако проходило стадию высокотемпературного состояния, а его составляющие были перемешаны по всему объему в отношениях, соответствующих составу солнечной системы, что указывает на генетическое родство всей солнечной системы на ранней стадии ее существования.

2. Был выявлен механизм химической дифференциации облака на последней стадии его эволюции, заключающийся в последовательной конденсации элементов и образовании сложных соединений при достижении соответствующих температур и давлений газа, и были получены конкретные данные этой последовательности.

В рассмотренных работах авторы не нашли полного объяснения всем имеющимся фактам химического фракционирования элементов в разнообразных метеоритах. Это может быть связано с тем, что в своих предположениях они исходили из предположения о существовании однородного по химическому составу высокотемпературного газового облака и не учитывали возможности химической дифференциации вещества по объему облака в процессе его сжатия и температурной эволюции от холодного к горячему состоянию.

Если исходить из идеи разогрева исходного солнечного облака, то химическая дифференциация вещества и обеднение летучими компонентами выделявшихся протопланетных и протоспутниковых образований должны были иметь место на протяжении всего периода его эволюции. В этом случае после прекращения сжатия протопланетных и протоспутниковых образований (по достижении в центральных областях критических давлений и температур и завершения к этому моменту химического фракционирования вещества) мог начаться процесс их охлаждения и конденсации химических элементов и соединений в найденной Ларимером или близкой к ней последовательности. Конденсация воды и образование гидросферы Земли могли быть завершающим этапом формирования нашей планеты. Следует отметить, что по данной гипотезе время между завершением конденсации минеральной части Земли и началом конденсации воды должно быть весьма значительным, учитывая разницу в температурах их конденсации. Этот интервал времени мог значительно возрасти также за счет парникового эффекта, который вызывали углекислый газ и вода до ее конденсации, подобно тому что мы наблюдаем сейчас на Венере. В связи с этим есть основания полагать, что гидросфера Земли является весьма молодым образованием среди других ее оболочек. А наблюдаемая стабильность химического и изотопного состава океана во времени является результатом унаследованного равновесия воды-раствора, которое было приобретено ею в газовой фазе.

Глава VI

Методы измерения концентраций дейтерия и кислорода-18 в природных водах

Различия в распространенности изотопных компонентов природных вод и в величинах их естественных вариаций требуют дифференцированного подхода при разработке методов измерения концентраций дейтерия и кислорода-18. В частности, точность масс-спектрометрических измерений O^{18} должна быть на порядок выше, чем D, а чувствительность прибора, наоборот, для D на порядок выше, чем для O^{18} .

Открытие тяжелых стабильных изотопов кислорода (1929 г.) и водорода (1932 г.) привлекло внимание исследователей в связи с появлением новых возможностей для познания законов природы. Были детально изучены физические свойства тяжеловодородной (D_2O) и тяжелокислородной (H_2O^{18}) воды и установлены их физические константы.

Методы измерения изотопного состава водорода и кислорода

Для измерения концентраций молекул HDO^{18} в природных водах разработано несколько методов: денсиметрический, фотонейтронный и масс-спектрометрический.

Денсиметрический (плотностной) метод. Долгое время этот метод был самым распространенным. Метод основан на сравнении плотностей исследуемой и эталонной проб воды, поскольку физические константы плотности обычной (эталонной) и тяжелой (D_2O) воды различаются на 10% [69].

Наиболее точным способом измерения плотности исследуемой пробы воды был поплавковый, основанный на достижении флотационного равновесия кварцевого поплавка при изменении температуры на $0,002—0,003^\circ C$ и измерении скорости его перемещения. Минимальная абсолютная погрешность измерений плотности поплавковым способом около $\pm 0,0002$ ат. %. В Советском Союзе поплавковый способ впервые был применен А. И. Бродским с сотрудниками [20]. С конца тридцатых годов весьма широкое распространение получил денсиметрический метод (исследования Р. В. Тейс, К. П. Флоренского, А. И. Шатенштейна, А. С. Уклонского, И. В. Гринберга и М. Е. Петриковской, Р. Г. Папкиной, Л. П. Крайновой). В процессе развития метода разрабатывалась и видоизменялась измерительная аппаратура, совершенствовались способы очистки воды, применялось все более точное термостатирование. При измерении плотности воды учитывались погрешности, вносимые изменениями метеорологи-

ческих условий. Денсиметрическим методом выполнено множество анализов для вод самого различного происхождения.

Однако ряд недостатков, присущих самому методу, оказалось чрезвычайно сложно преодолеть. Во-первых, применяемый метод требует полного удаления из анализируемой воды минеральных, газовых и органических включений. Практически они не должны превышать 0,1γ. Учесть данный вид погрешностей оказалось весьма трудно. Во-вторых, пробу воды утяжеляют не только молекулы H_2O^{16} , но также молекулы H_2O^{17} и особенно H_2O^{18} . Трудность учета вклада в общую плотность воды указанных молекул состоит в том, что изменение концентраций дейтерия не всегда симбатно изменениям концентраций кислорода-18. Попытки нормализовать изотопный состав кислорода в исследуемых пробах не дали положительных результатов. Для анализа требуется около 0,5 л воды, что не всегда выполнимо. Ввиду указанных недостатков денсиметрический метод не позволяет однозначно определять концентрации дейтерия в исследуемых водах. Поэтому геохимические и геологические выводы, сделанные на основании данных денсиметрического изотопного анализа природных вод, нельзя считать полностью достоверными. Особенно это относится к исследованию вод подземной гидросферы.

В течение последних тридцати лет неоднократно предпринимались попытки развить другие методы определения изотопного анализа природных вод. К ним относятся интерферометрический и спектральный методы, а также метод инфракрасной спектроскопии. Однако эти методы не получили развития из-за низкой точности измерений.

Фотонейтронный метод. Шагом вперед по сравнению с денсиметрией при определении содержания дейтерия в природных водах является фотонейтронный метод. Сущность метода состоит в том, что проба воды облучается потоком γ-квантов по реакции $\text{D}(\gamma n)\text{H}$ с энергией, равной или несколько большей порогового значения (для дейтерия 2,25 МэВ) в области максимально возможного сечения реакции. Образующийся в результате реакции (γn) нейтронный поток регистрируется счетной аппаратурой.

Впервые в СССР данный метод был описан В. И. Барановым с соавторами [8], где указывалось, что в стандартных условиях число испускаемых фотонейтронов пропорционально концентрации дейтерия в воде. Определив скорость счета нейтронов от исследуемого и эталонного образцов воды, легко вычислить концентрацию дейтерия в исследуемом образце относительно эталона. Значительное число работ по определению содержания дейтерия в природных водах выполнено В. Н. Соيفером, В. С. Брезгуновым [17] и др.

Относительная среднеквадратичная погрешность анализов при определении содержания дейтерия в природных водах, выполненных фотонейтронным методом, около $\pm 3\%$. Положительными качествами фотонейтронного метода являются его простота и экспрессность. Он может быть с успехом использован в индикаторных исследованиях при измерениях искусственно запускаемых концентраций дейтерия непосредственно в полевых условиях. Он применим в скважинах для определения скорости и направления движущихся подземных потоков, скорости фильтрации и др.

Основной недостаток фотонейтронного метода — его недостаточная точность. Действительно, если эталонный образец содержит 0,0147 ат. % дейтерия (вода московского водопровода), то все измерения проб воды с содержанием дейтерия от 0,0143 до 0,0151 ат. % не могут считаться достоверными, так как отличаются от эталона на $\pm 3\%$. Другой недостаток метода, как и для денсиметрии, — необходимость отбора для одного анализа примерно 500 мл воды, что не всегда

123110. Недостатком этого метода является также необходимость тщательной очистки водных проб от минеральных составляющих, таких, как хлор, бор и кадмий, так как они, обладая большим сечением захвата нейтронов, снижают общий выход фотонейтронов, как бы занижая концентрацию дейтерия. Погрешности, вносимые в результаты измерений, особенно заметны при анализе сверхкрепких хлоридных кальциевых рассолов с минерализацией выше 400 г/л.

Масс-спектрометрический метод получил весьма широкое распространение. Он универсален, имеет высокую точность. Относительная среднеквадратичная погрешность масс-спектрометрических измерений дейтерия составляет $\pm 0,1-0,3\%$, что на порядок выше точности упомянутых выше методов. Для анализа на масс-спектрометре требуется ничтожное количество воды (0,01 мл). Это позволяет применять его во всех случаях, вплоть до анализа воды в метеоритах, в лунных образцах, в минералах.

В зависимости от способа разделения заряженных молекул (атомов) масс-спектрометры подразделяются на статические и динамические. К группе статических приборов относятся магнитные масс-спектрометры, а к группе динамических — импульсно-радиочастотные, омегатронные, времяпролетные и другие [159].

Принцип действия магнитного масс-спектрометра основан на разделении движущихся в поперечном магнитном поле предварительно ионизированных молекул (атомов) природного вещества, различающихся по величине отношения массы m (а. е. м.) к заряду пона e . В этом случае на частицу с массой m (ион), имеющую заряд e и движущуюся в однородном магнитном поле напряженностью H с постоянной скоростью v , действует сила Лоренца и центробежная сила. Равновесие сил определяется уравнением

$$evH = \frac{mv^2}{r},$$

откуда радиус траектории иона

$$r = \frac{mv}{eH}. \quad (129)$$

Так как скорость v приобретает частицей при прохождении разности потенциалов U , то ее кинетическая энергия будет равна

$$\frac{mv^2}{2} = eU. \quad (130)$$

Из (129) и (130) получим

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{2 \cdot \frac{m}{e} U}. \quad (131)$$

Уравнение (131) — основное уравнение магнитного масс-спектрометра. Оно показывает, что частицы с одинаковым зарядом, но с различной массой под воздействием одинаковых H и U описывают разные траектории. В существующих конструкциях приборов ионный пучок в магнитном поле отклоняется только на определенный угол. Обычно этот угол 180° (в масс-спектрометрах Демстера) или 60 и 90° (в приборах Нира).

Современный магнитный масс-спектрометр сочетает в себе сложный комплекс оборудования, состоящий из электронных схем, предназначенных для формирования в высоком вакууме, стабилизации и измерения ничтожных величин ионных токов ($1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-15}$ А), высоковакуумных коммуникаций, где

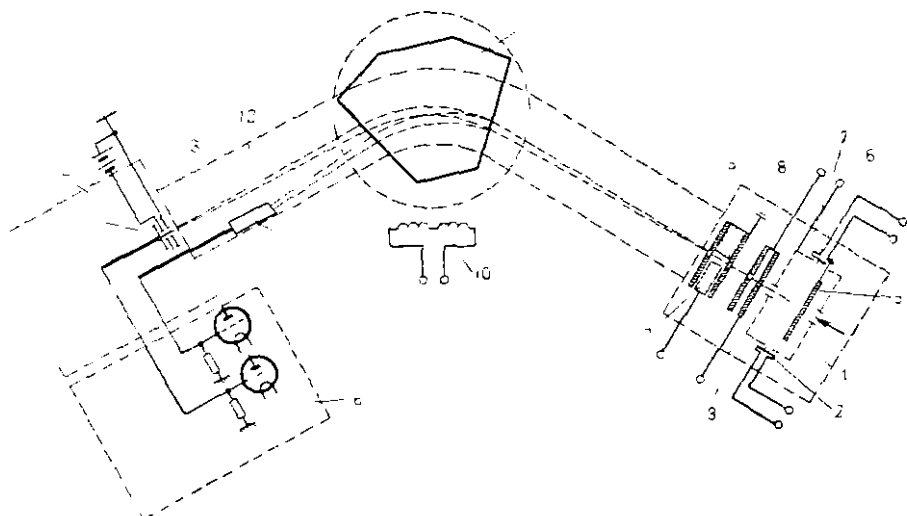


Рис. 66. Принципиальная схема аналитической части масс-спектрометра МН-1305 с выносным коллектором

создается и поддерживается высокий вакуум порядка $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-8}$ тор, а также напускных систем, из которых образцы исследуемого вещества в газообразном или жидком состоянии поступают в ионный источник масс-спектрометра. Образцы вещества в твердом состоянии через систему шлюзов вводятся непосредственно в ионный источник прибора.

Принципиальная схема магнитного масс-спектрометра показана на рис. 66. В понизационную камеру 7 источника ионов 1 через капиллярный накататель системы напуска поступает анализируемый газ, на который воздействует электронный пучок определенной энергии, эмитируемый раскаленным вольфрамовым или реневым катодом 2 и приемный коллектор 6. Существуют и другие способы понизации газа (искровая, газоразрядная, термоионная и др.), но их используют в иной области исследований. Для увеличения вероятности взаимодействия электронов с нейтральными молекулами путь электронов через ионизируемый газ искусственно удлиняется, для этого на источнике ионов установлен вспомогательный постоянный магнит с магнитными линиями, направленными вдоль пучка электронов. Поэтому электроны движутся по трохонде (цилиндрической спирали), а в результате ионизации более интенсивно образуются положительно заряженные молекулы анализируемого газа — ионы, что повышает чувствительность прибора. Образовавшиеся ионы в виду наличия вытягивающего 8 и выталкивающего 5 потенциалов через щель, расположенную перпендикулярно движению электронов, перемещаются из ионизационной камеры в блок ускоряющей 9, фокусирующей 3 и отклоняющей 4 линз, которые вместе с приемным устройством и электромагнитом 10 образуют ионно-оптическую систему масс-спектрометра. Создание оптимального варианта конструкции ионного источника является предметом постоянных дискуссий, так как ионизация газа, образование ионов, их вытягивание, фокусирование и ускорение ионного пучка зависят от многих факторов и не поддаются точному расчету [159].

Ионный пучок, перемещающийся в камере-анализаторе 12, где поддерживается высокий вакуум $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-8}$ тор, и расходящийся на минимально

допустимый (апертурный) угол, достигает магнитного масс-анализатора 10, который обладает двумя важными свойствами. Первое — способность разделять (диспергировать) ионные пучки по массам m/e согласно уравнению (131). Второе — способность фокусировать ранее расходящийся пучок по направлению.

Если ионы исследуемого газа содержат два стабильных изотопа с массами m и $m + \Delta m$, то после прохождения магнита разделение пучка будет сфокусировано на двух приемных коллекторах 11, 15, а расстояние между ними по фокальной линии, называемое дисперсией по массам D , определяется выражением:

$$D = r \frac{\Delta m}{m} \quad (132)$$

Величина $m/\Delta m$ характеризует такое массовое число, при котором имеет место полное разделение ионных пучков, отличающихся на 1 а. е. м. Такое разделение называется разрешающей способностью прибора (R) и определяется по формуле:

$$R = \frac{r}{D}. \quad (133)$$

Приемное устройство 14 включает коллекторы 11 и 15, антидинаatronный электрод 13 и электрометрический каскад 16. На электрод 13 для подавления вторичной электронной эмиссии подается отрицательный потенциал.

Регистрация отношений менее распространенного изотопа к более распространенному на двухлучевом приборе производится, как правило, с использованием схемы компенсации путем сравнения исследуемого и эталонного образцов.

Вопросы, касающиеся устройства, работы и взаимодействия отдельных агрегатов, блоков и узлов масс-спектрометра, подробно описаны в специальной литературе.

Впервые для анализа изотопного состава водорода был применен разработанный и изготовленный А. Ниром комбинированный стеклянно-металлический 60-градусный магнитный масс-спектрометр секторного типа с постоянным магнитом. Прибор Нир-1 — первый вариант однолучевого прибора, где на одном коллекторе по очереди регистрировались ионные пучки масс — 2 (H_2^+) и 3 ($\text{HD}^+ + \text{H}_3^+$).

В 1947 г. был сконструирован и изготовлен двухлучевой прибор Нир-2 [298], имеющий компенсационную схему измерений. Это позволило одновременно регистрировать ионные пучки масс 3 и 2 на двух приемных коллекторах. Относительная погрешность измерения составляла уже около $\pm 1\%$. Анализируемая проба воды в отдельной вакуумной установке разлагалась на вольфрам при температуре 1000°C с выделением молекулярного водорода, который вводился в ионный источник прибора через капиллярный натекатель, установленный вблизи ионизационной камеры.

Подробное описание данного способа масс-спектрометрических измерений дейтерия можно найти в монографии И. Киршенбаума [69], которая также являлась основой для разработки целого ряда методик по измерениям изотопных отношений других природных объектов (изотопов кислорода, углерода, серы и других).

И. Фридман [236] описал особенности изотопного анализа природных вод на масс-спектрометре, который для масс 3 и 2 имел дисперсию, превышающую размеры сечения трубы масс-анализатора. В этом случае ионный пучок массы 3

регистрировался коллектором прибора, а пучок массы 2 — выносным коллектором, который установлен в ответвлении трубы. В работе описан способ восстановления воды до $\text{H}_2 + \text{HD}$ на нагретом металлическом цинке. Напуск водорода происходил через капиллярный натекаТЕЛЬ, установленный на источнике понов. Фридманом [236] обоснована возможность измерений понов интенсивностей образца и эталона при одном вполне определенном давлении водорода в поновом источнике без экстраполяции отрезков экспериментальных прямых к нулевому давлению.

Г. Ниф и Р. Боттер [94] описали способ изотопного анализа овдорода на стеклянном двухлучевом 60-градусном магнитном масс-спектрометре. Радиус кривизны траектории понов был равен 5 см. Одноканальная, прогреваемая до 100°C стеклянная система для разложения пробы и напуска водорода в прибор представляла единое целое. Отличительная особенность напускной системы состояла в том, что в ней капиллярный натекаТЕЛЬ был установлен между напускным баллоном и реактором. Подобная компоновка капиллярного натекаТЕЛЯ уменьшает возможное фракционирование водорода, так как через капилляр проходят пары воды с отношением масс 19/18, а не газообразный водород с отношением масс 3/2. Разложение воды с выделением водорода производилось в кварцевом реакторе на нагретом до 600°C металлическом уране. В работе впервые была разработана методика абсолютной градуировки масс-спектрометра.

За последнее десятилетие появилось значительное число публикаций по масс-спектрометрическому исследованию вод самого различного происхождения, однако способы измерения дейтерия незначительно отличаются от описанных выше.

В Советском Союзе впервые масс-спектрометрические измерения дейтерия в природных водах вачаты авторами [85, 165]. В 1970 г. был описан специальный дейтериевый масс-спектрометр Д-1 [58], на котором смонтированы двухканальная напускная система с общим капиллярным натекаТЕЛЕМ вязкостного режима, урановый реактор и компенсационная схема измерения, где вместо нуля-индикатора использован самопишущий потенциометр с высокоомным входом.

Первые определения концентраций молекул H_2O^{18} в природных водах в СССР и за рубежом сделаны в 40-х годах плотностным методом или сочетанием плотностного и интерферометрического методов. Однако их точность была на два порядка ниже требуемой, поэтому едва ли можно принять эти измерения за достоверные. Еще И. Киршбаум [69] отмечал, что нельзя рекомендовать косвенные методы для изотопного анализа. Сочетание интерферометрического и денсиметрического методов является по существу косвенным способом определения содержания D и O^{18} в образце воды. Если на первых этапах аализа денсиметрические измерения концентраций молекул HDO позволяли получать результаты, заслуживающие внимания, то для H_2O^{18} они были неприемлемы. Теоретические и экспериментальные исследования давления пара изотопных разновидностей показали [105], что отношения P_T (тяжелая компонента) для молекул HDO^{18} и H_2O^{18} при изменении температуры изменяются неодинаково. Зависимость отношений P_T/P_L от температуры рассмотрена в главе 1 (см. табл. 2 и рис. 4).

Из табл. 2 можно видеть, что в интервале температур $4\text{--}170^\circ\text{C}$ давление пара P_T/P_L для HDO^{16} изменяется на 0,1, тогда как P_T/P_L для H_2O^{18} — только на 0,01. Из этих отношений следует, что эффективность фракционирования молекул HDO^{16} должна быть на порядок выше, чем молекул H_2O^{18} , и эффект фракционирования HDO^{16} возрастает с понижением природных температур. Для

анализа вариаций молекул H_2O^{18} требуемая точность аппаратуры должна быть на порядок выше, чем для молекул HDO . Если при анализе содержания дейтерия в природных водах оптимальная среднеквадратичная погрешность метода в 0,1—0,3% является вполне приемлемой, то при анализе содержания кислорода-18 она на порядок ниже и должна составлять 0,01—0,03%. Такую высокую точность измерений может обеспечить только масс-спектрометр с двухканальной системой напуска газа для поочередного ввода в прибор образца и стандарта, обладающий компенсационной схемой измерения с регистрацией изотопных отношений по способу раскомпенсации.

Проблема точности измерения кислорода-18 встала особенно остро в конце 40-х годов, когда группой американских ученых во главе с Юрп решалась задача по использованию относительных природных вариаций кислорода-18 для создания палеотемпературной шкалы. В результате усовершенствования масс-спектрометра Нир-2 была на порядок увеличена чувствительность прибора (на источник ионов был установлен вспомогательный постоянный магнит), значительно увеличена стабильность ионного пучка и выходных усилителей (использован усилитель с динамическим конденсатором), создана система двойного впуска с резервной линией и магнитодействующими клапанами. В схему компенсации, ранее предложенную А. Ниром, вместо пульт-индикатора был установлен самопишущий потенциометр с высокоомным входом. Относительная среднеквадратичная погрешность измерений $\text{O}^{18}, \text{O}^{16}$ составила теперь 0,01%.

В развитие прецизионной масс-спектрометрической методики измерения изотопных отношений существенный вклад внесли М. С. Чупахин, Э. М. Галимов, В. А. Гриненко, В. И. Устинов. В их работах дан обстоятельный анализ погрешностей, возникающих при прецизионных измерениях, и указаны способы их снижения, а в ряде случаев и полного устранения. Наиболее значительными являются исследования схемы компенсационных измерений и способа раскомпенсации. Большую роль в становлении и широком распространении прецизионного метода сыграли также подробные исследования газовых потоков в напускных системах, подбор и методика градуировки капиллярных и мембранных натекателей применительно к молекулярному режиму течения [37].

Важные исследования компенсационных схем измерения провел Р. Е. Прилуцкий, в результате которых предложена схема компенсации, основанная на нулевом способе измерений. Указанная схема измерений оказалась наиболее приемлемой для регистрации изотопных отношений водорода.

Методика масс-спектрометрического определения изотопных отношений водорода

В исследованиях изотопного состава водорода в природных водах, выполнявшихся во ВСЕГИНГЕО, авторы использовали масс-спектрометр МИ-1305 (который был реконструирован). Позднее авторы использовали также и специальный дейтериевый прибор Д-1, разработанный по их заданию и техническим требованиям.

Измерение изотопных отношений водорода на масс-спектрометре МИ-1305

Масс-спектрометр МИ-1305 является прибором специального назначения. Он рассчитан на измерение изотопных отношений масс $m/e > 100$. При регистрации отношений $m/e < 100$ (например, 30—50) необходимо увеличить расстояние

между приемными щелями в приемнике ионов. Подробные расчеты и конструктивные разработки приемников для регистрации изотопов кислорода ($m/e = 32,34$ или $44,46$), углерода ($m/e = 44,45$), серы ($m/e = 32,34$) и аргона ($m/e = 36,40$) приводятся в работе [140]. Расчеты показали, что для регистрации отношений указанных изотопов расстояние между центрами приемных щелей должно быть увеличено с 1,85 до 5,5 мм. Для того чтобы одновременно зарегистрировать ионы масс 3 и 2, расстояние между приемными щелями коллекторов (дисперсия) должно составлять около 7,3 см (поскольку дисперсия на 1% относительной разности масс равна 1,46, а разность масс 3 и 2 составляет 50%).

Камера-анализатор прибора МИ-1305 в серийном варианте имеет ширину щели 5 см, поэтому внутри нее разместить ионные пучки с дисперсией $D = 7,3$ см не удастся. Было предложено несколько конструктивных решений, основные из которых следующие. Камера-анализатор и приемник ионов могут быть рассчитаны на дисперсию $D = 7,3$ см. В этом случае при изготовлении они будут иметь увеличенные размеры. Конструкция такой камеры и приемника описана в работе [86]. В другом варианте [87] камера и приемник оставлены без изменения. При регистрации ионных пучков использовано модулированное ускоряющее напряжение, позволяющее регистрировать ионный пучок массы 2 одним приемным коллектором при ускоряющем напряжении в 3 кВ, а пучок массы 3 — другим коллектором с ускоряющим напряжением в 2,5 кВ. Смена ускоряющих напряжений производится с определенной (модулированной) частотой, что позволяет одновременно фиксировать оба пучка ионов на разных приемных коллекторах.

В работе (236) описана конструкция выносного коллектора в виде ответвления трубы масс-анализатора, когда дисперсия пучков масс 3 и 2 превышает размеры анализатора.

Авторами [58, 85, 165] была использована схема, в которой размеры камеры-анализатора и приемника ионов остались без изменения. Принципиальная схема размещения коллекторов такова, что пучок массы 3 принимается видоизмененным коллектором серийного приемника, а массы 2 — выносным коллектором, регистрирующим нефокусированный пучок. Использование предложенной схемы двухлучевой регистрации изотопов водорода обусловлено тем, что область легчайших ядерных масс свободна от ионных пучков других элементов.

Все указанные выше варианты реконструкции приемного устройства прибора МИ-1305 позволяют в равной степени принимать одновременно ионные пучки масс 2 и 3, обеспечивая необходимую точность измерений.

Отсутствие посторонних пучков в области водородных масс позволяет также использовать широкие приемные щели. Так, на приборе Нир-2 с радиусом кривизны траектории ионного пучка 12,5 см применялись щели шириной 12 мм (масса 2) и 10 мм (масса 3). Стеклоанный прибор Нифа имел щели шириной 5 мм при радиусе кривизны пучка 5 см. Так как масс-спектрометр МИ-1305 рассчитан на траекторию ионного пучка радиусом в 20 см, ширина входных щелей 15 мм (масса 2) и 10 мм (масса 3) полностью обеспечивает регистрацию нефокусированного пучка массы 2, что подтверждается наличием на масс-спектрограмме достаточно широких плато обоих пиков.

На рис. 67 представлена масс-спектрограмма ионных пучков масс 2 и 3, полученная на приборе МИ-1305 по экспериментально измеренным точкам при одновременной регистрации обоих ионных пучков. Здесь четко видно наличие плато одновременно на обоих пиках.

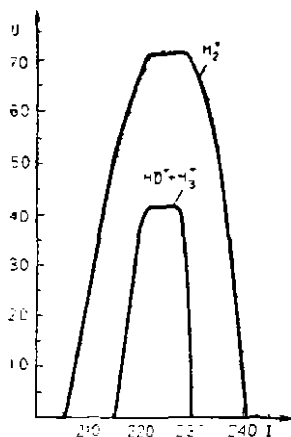


Рис. 67

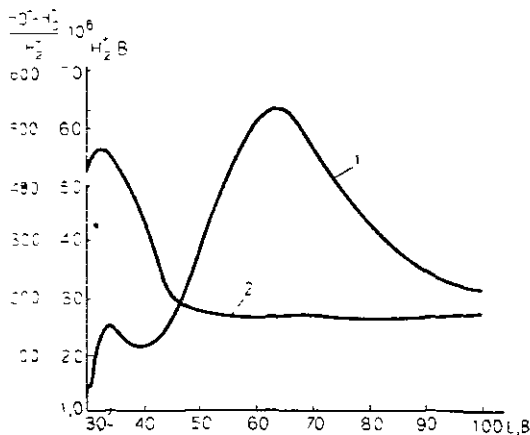


Рис. 69

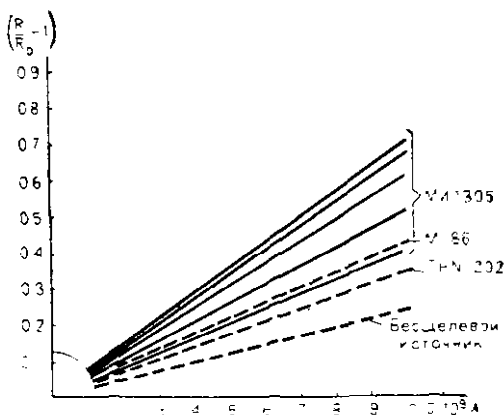


Рис. 68

Рис. 67. Масс-спектрограмма изотопов водорода H_2^+ и $HD^+ + H_3^+$ полученная на приборе МИ-1305 при одновременной регистрации обоих ионных пучков.

Ось ординат проградуирована в делениях шкал электрометрических усилителей; деления оси абсцисс соответствуют градуировке прибора, измеряющего величину тока электромагнита

Рис. 68. График зависимости $(R/R_0 - 1)$ от давления водорода в ионном источнике (величина H_2^+)

Рис. 69. Графики зависимости H_2^+ и $(HD^+ + H_3^+)/H_2^+$ от ионизирующего напряжения U

При проведении экспериментов [165] было установлено, что на приборе МИ-1305 при измерениях изотопных отношений водорода наиболее устойчиво в качестве катодов работает рений. Катоды, изготовленные из ренгевой проволоки диаметром 0.2 мм. работают продолжительное время (до полугода), обеспечивая стабильность электронной эмиссии при измерениях. Использование круглых (не пластинчатых) катодов позволяет производить настройку вспомогательного магнита источника на получение минимального значения примесных ионов H_3^+ в общем ионном токе массы 3. Зависимость полного тока H_2^+ от расположения вспомогательного магнита показана на рис. 68, из которого следует, что практически вклад H_3^+ можно снизить до уровня специальных дейтериевых масс-спектрометров.

Важную роль в получении стабильных и воспроизводимых результатов масс-спектрометрических измерений водорода играет величина ионизирующего напряжения. На рис. 69 представлены зависимости ионного тока H_2^+ и отношения $(HD^+ + H_3^+)/H_2^+$ от изменения величины ионизирующего напряжения. Эта зависимость в широком диапазоне ионизирующих напряжений практически не изменяется, а незначительные флуктуации данного напряжения

на воспроизводимость измерений влияния не оказывают. Проведенные исследования позволили выбрать оптимальную величину понизирующего напряжения, соответствующую максимальной чувствительности прибора, которая оказалась равной 62,5В. Во всех проводимых измерениях она не изменялась. Более поздние исследования подтверждают, что оптимальная величина понизирующего напряжения, полученная на приборе МИ-1305, сохраняется для всех секторных, циклоидальных, монополярных и квадрупольных масс-спектрометров.

Количество примесных ионов H_3^+ может быть снижено за счет быстрой эвакуации из понизационной камеры образовавшихся ионов H_3^+ . Для этого в понизационной камере дополнительно установлен выталкивающий электрод, на который подан положительный потенциал. Быстрота эвакуации ионов H_3^+ зависит также от величины вытягивающего потенциала (поддерживается на уровне максимальных значений) и от размеров выходной щели понизационной камеры, увеличенной на приборе МИ-1305 до 2 мм. Очевидно, чем больше размеры выходной щели, тем меньше вклад ионов H_3^+ . В работе [178] описан бесщелевой источник ионов с минимальным вкладом примесных ионов.

Система разложения воды и напуск водорода в масс-спектрометр (рис. 70). Для масс-спектрометрических измерений концентраций молекул Н₂О в природных водах широкое распространение получил способ, при котором исследуемая проба воды превращается в газообразный водород и последний через систему напуска вводится в понизационную камеру. При разложении капли воды наибольшей реакционной способностью обладает металлический уран, нагретый в печи 29 до $T = 600^\circ \text{C}$, который с успехом применяется в прямоточных системах разложения, обеспечивая 100%-ное превращение поступающей воды в водород.

Прямоточная система разложения воды с последующим напуском водорода в ионный источник масс-спектрометра (см. рис. 70) изготовлена из силикатного (молибденового) стекла марки С-49-2, а урановые реакторы 5, 6 — из плавящего кварца. Соединение стеклянных и кварцевых трубопроводов осуществлено посредством переходных спаев кварц—стекло 30. Все вакуумные краны двухходовые 11, 12, 21, 22, 27, 28, трехходовые 2, 3, 4, 23, 24 и дозирующие 13, 14, 15 герметизированы высокотемпературной водоотталкивающей вакуумной смазкой. Капиллярные натекатели 7, 8 состоят из стеклянных капиллярных трубок длиной 100 см и диаметром 0,5 мм. Для удобства монтажа и эксплуатации они свиты в виде спиралей. Система состоит из двух идентичных каналов: по одному осуществляется разложение и напуск только эталонной пробы, по другому — исследуемого образца. Форвакуумный 26 и паротртутный диффузионный 25 насосы обеспечивают получение предварительного и высокого вакуума по очереди в каждом канале. С их помощью также удаляются из каналов водяные пары и производится откачка водорода через резервную линию. В системе установлены вымораживающие ловушки 1, 31. Капля исследуемой (либо эталонной) воды на платиновой проволоке, имеющей на одном конце петлю, вводится в систему разложения через пробирки 19, 20. Атмосферный воздух из пробирок откачивается после того как вода заморозена.

Для снижения «памяти» и увеличения скорости откачки исследованного образца стеклянные трубопроводы обоих каналов при помощи электрических спиралей 33 прогреваются до 130°C , при этом вакуумные краны нагреваются до 80°C .

В канале для эталона установлен металлический сильфонный баллон переменной емкости 16, позволяющий производить точную регулировку давления водяного пара в напускном баллоне. В канале для образца такая регулировка

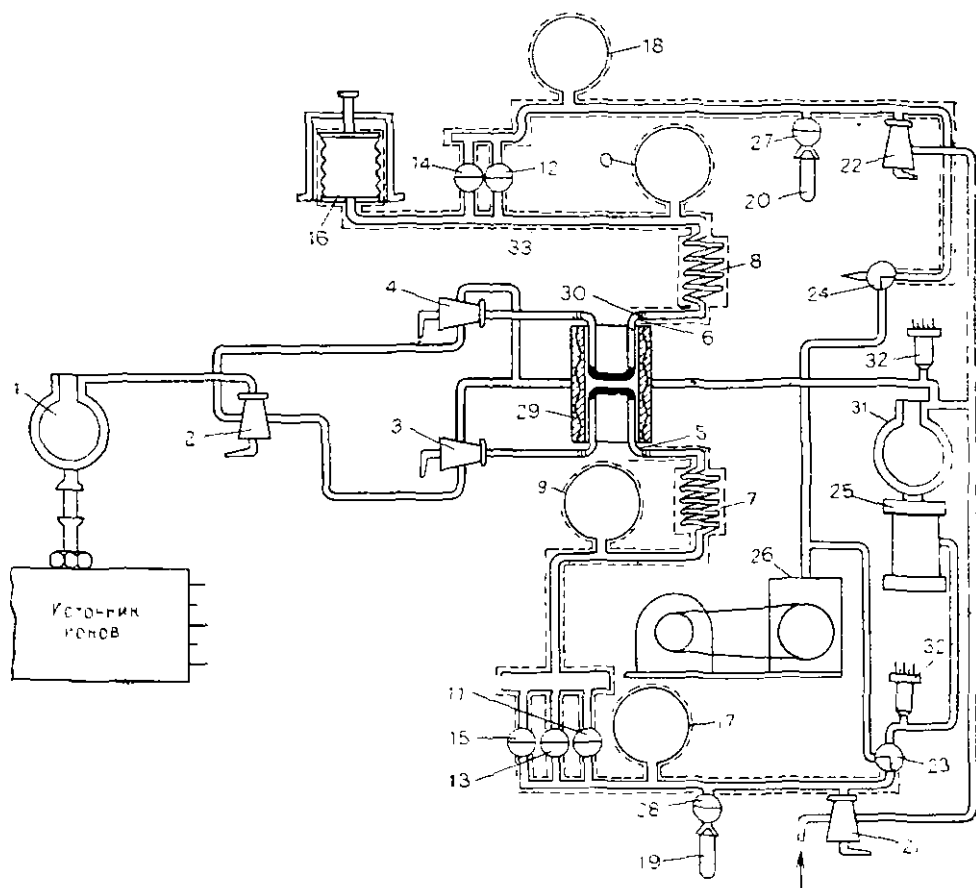


Рис. 70. Принципиальная схема двухканальной стеклянной системы разложения воды на уране в напуска водорода в масс-спектрометре МИ-1305

давления в баллонах 9, 17 осуществима с помощью дозирующих вакуумных кранов 13 и 15. Контроль высокого вакуума порядка $(2-3) \cdot 10^{-6}$ тор производится вмонтированными в трубопроводы манометрическими лампами 32. Представленная на рис. 70 система разложения, каждый канал которой изготовлен по схеме, описанной в работе [94], имеет принципиальное отличие от других систем, применяемых для измерения изотопов водорода. Здесь капиллярные натекатели 7, 8 установлены между напускным баллоном и урановым реактором; они регулируют натекание негазообразного водорода, а водяного пара, обеспечивая вязкостный режим течения. Конструкция системы позволяет с помощью сильфонного регулятора изменять давление водяного пара в баллонах 10, 18.

Следует подчеркнуть, что практическое использование указанной системы связано с наличием «памяти», образующейся в канале образца при разложении воды на уране. Если первый измеряемый образец имел высокое содержание дейтерия, то последующий в первом напуске покажет концентрацию ниже первого образца, но выше истинной концентрации второго образца. Поэтому

для полного устранения «памяти» ранее измеренной пробы производится промывка канала второй пробой, или так называемое «споласкивание».

Основное преимущество двухканальной системы напуска состоит в том, что после споласкивания и измерения пиковых интенсивностей пробы представляется возможность быстро измерить эталон, так как последний во втором канале полностью готов к измерениям. Переключение кранов 3, 4 позволяет производить многократные измерения эталона и пробы. Количество измерений зависит от необходимого набора статистики.

Полный цикл измерения пробы завершается тем, что дополнительно фиксируется изотопное отношение водорода при 4В напуска массы 2. Это достигается путем снижения давления водяного пара в напускном баллоне при обратной дозировке краном 13.

Компенсационная схема измерений. Масс-спектрометр МИ-1305 оборудован компенсационной схемой двухлучевых измерений, в которой выходным регистрирующим прибором является нуль-индикатор с визуальной фиксацией нуля. Это бесспорно главный недостаток используемой схемы. Поэтому при измерениях малых изотопных вариаций (O^{18}/O^{16} , C^{13}/C^{12} , S^{34}/S^{32}), где требуемая точность измерений на порядок выше, чем для изотопов водорода, вместо нуль-индикатора установлен самопишущий потенциометр ЭПИ-09 либо КСП-4.

Однако для измерения изотопных отношений водорода подобную замену рекомендовать не следует, так как в этом случае возникает значительная систематическая погрешность измерений.

Паспортные данные прибора МИ-1305 устанавливают минимальную погрешность двухлучевых компенсационных измерений с выходным нуль-индикатором в 0.1%. Так как требуемая относительная погрешность измерений изотопных отношений водорода 0.1—0.3%, то вполне допустимо использование компенсационной схемы измерений с нуль-индикатором. Более того, нулевой принцип измерения изотопных отношений водорода по сравнению со схемой раскомпенсации обладает некоторыми преимуществами. Он позволяет, не внося систематических погрешностей, производить измерения пробы, которая отличается от рабочего эталона на 40% и более.

Статистические оценки случайных погрешностей. При практическом измерении отношения пиков масс 3 и 2 на масс-спектрометре должна иметь место линейная зависимость получаемых величин — от давления водорода в полном источнике. Смещение указанной зависимости при различной концентрации дейтерия должно происходить строго параллельно. На основе метода регрессионного анализа авторами произведена проверка указанных выше требований для выбранного интервала давлений водорода в полном источнике масс-спектрометра МИ-1305. Получены три экспериментальные прямые, опытные данные по которым подвергались обсчету. На основе проведенных расчетов установлено, что в исследованном диапазоне давлений водорода побочных явлений, искажающих теоретическую линейную зависимость, не наблюдается. Также найдено, что в том же диапазоне давлений водорода экспериментальные точки отношений $(HD^+ + H_3^+)/H_2^+$ для рабочего эталона и пробы укладываются на параллельные прямые.

Результаты последней проверки позволяют значительно упростить методику измерений, так как вместо получения серии точек на прямой оказалось возможным регистрировать величину разбаланса компенсационной схемы при строго постоянном давлении водорода только для получения одной точки на прямой.

Измерение изотопных отношений водорода на дейтериевом масс-спектрометре Д-1

Малогабаритный дейтериевый масс-спектрометр Д-1 сконструирован и изготовлен по предложению и техническому заданию ВСЕГИНГЕО. Прибор предназначен для изотопного анализа водорода в пределах его природных концентраций, имеет 180-градусный масс-анализатор с постоянным магнитом и электростатической разверткой спектра. Радиус траектории ионного пучка равен 50 мм, ширина входных щелей приемника ионов для массы 2 и 3 — 2 мм. Разрешающая способность прибора около 15. В источнике ионов установлен рений-катод диаметром 0,2 мм, а для снижения вклада в суммарный ионный ток массы 3 примесных ионов H_3^+ — выталкивающий электрод (репеллер), потенциал которого относительно ионизационной коробочки может изменяться в пределах ± 10 В [58]. Два электрометрических усилителя постоянного тока собраны на лампах ЭМ-10, 1Ж29Б и имеют входные высокоомные сопротивления $1 \cdot 10^{10}$ (масса 2) и $1 \cdot 10^{12}$ Ом (масса 3).

На приборе смонтированы две компенсационные схемы измерений: одна для регистрации изотопных отношений водорода, где в качестве нуля-индикатора использован самоионный потенциометр с высокоомным входом, вторая с нуля-индикатором для стабилизации давления водорода в камере-анализаторе. Общий вид прибора показан на рис. 71, а разрез камеры-анализатора — на рис. 72.

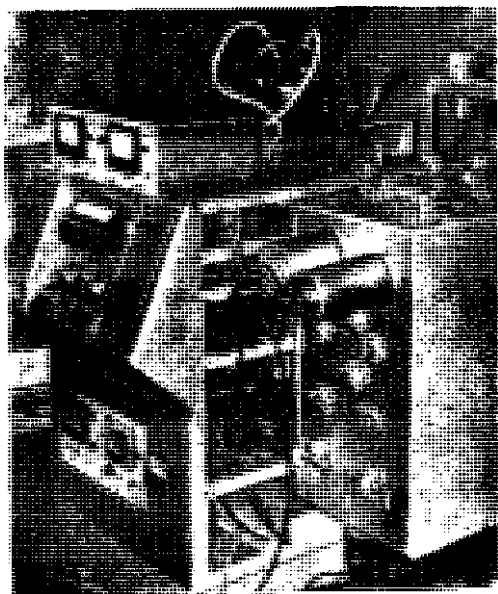


Рис. 71. Общий вид дейтериевого масс-спектрометра Д-1 с двухканальной стеклянной системой разложения воды на ионы и электрода водорода в ионный источник

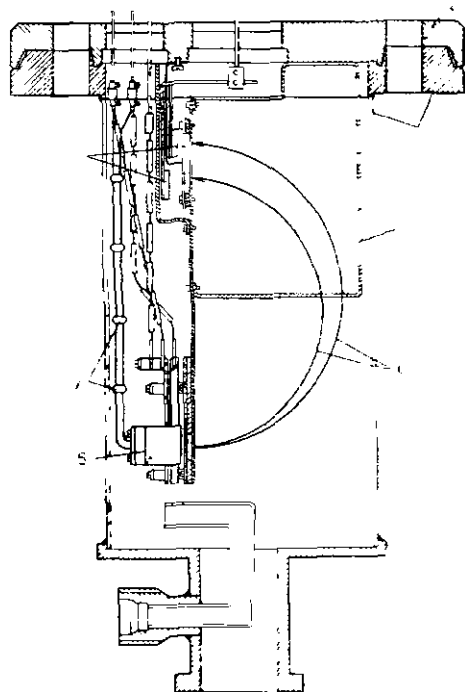


Рис. 72. Разрез камеры-анализатора масс-спектрометра Д-1:

1 — корпус камеры, 2 — верхний фланец камеры, 3 — экран, 4 — приемные коллекторы, 5 — светосильный источник ионов, 6 — ионные пучки, 7 — изоляторы

Как уже указывалось ранее, выбор схемы компенсации для регистрации изотопов водорода имеет весьма важное значение, так как соотношение интенсивностей ионных токов образца и рабочего эталона может достигать 40% и более. Было установлено, что измерительным прибором ЭПП-09 регистрируется лишь часть полного напряжения разбаланса схемы, в то время как часть сигнала падает на сопротивлениях схемы. Устранить данный вид систематической погрешности можно либо применением электронного потенциометра с высокоомным входным сопротивлением, либо использованием схемы компенсации с нулевым способом измерения.

Учитывая сказанное и принимая во внимание другие погрешности измерительной схемы, такие, как дрейф нуля электрометрических усилителей, нелинейность измерительных высокоомных сопротивлений, для регистрации изотопных отношений водорода на масс-спектрометре Д-1 была принята схема компенсации, построенная на основе нулевого способа регистрации. Применяемая схема не требует калибровки, а результат измерения не зависит от соотношения интенсивностей ионных токов стандарта и исследуемого образца, что позволяет проводить измерения изотопного состава водорода, пользуясь только одним рабочим эталоном.

Принципиальная схема такой регистрации, соответствующая измерению изотопных отношений водорода, изображена на рис. 73. Из рис. 73 видно, что нагрузкой усилителя Y_2 ионного тока массы 2 (H_2^+) служит цепочка из последовательно соединенных резисторов $R_1 \div R_4$, R_5 (R_6 , R_7). В эту же электрическую цепь включен реохорд P от электронного потенциометра. К выходу усилителя Y_1 ионного тока массы 3 ($HD^+ - H_3^+$) и движку реохорда P подключен усилитель самопишущего потенциометра Y_3 , управляющий реверсивным двигателем Д, с валом которого связан движок реохорда P .

При наличии ионных токов I_2 и I_1 перемещение движка реохорда происходит до тех пор, пока в схеме не наступит равновесие, при котором ионный ток через ЭПП будет равен нулю. Разность в изотопном составе образца и стандарта δU определяется по соотношения

$$\delta U_2 = \frac{\Delta P}{\sum R - P_{ст}} 100\%,$$

где ΔP — сопротивление реохорда между точками равновесия для образца и стандарта;

$P_{ст}$ — сопротивление реохорда между точкой равновесия для стандарта и правым (по схеме) концом реохорда.

Так как рассматриваемая схема не требует калибровки, то основным источником погрешности в данном случае является нелинейность сопротивления реохорда P . При помощи переменных резисторов R_1 и R_3 устанавливается «начальное» положение движка реохорда при измерении стандарта. Переключатель П1 предназначен для подсоединения к правому (по схеме) концу реохорда резисторов

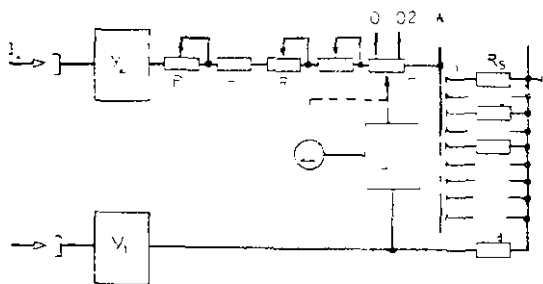


Рис. 73. Принципиальная схема компенсации масс-спектрометра Д-1

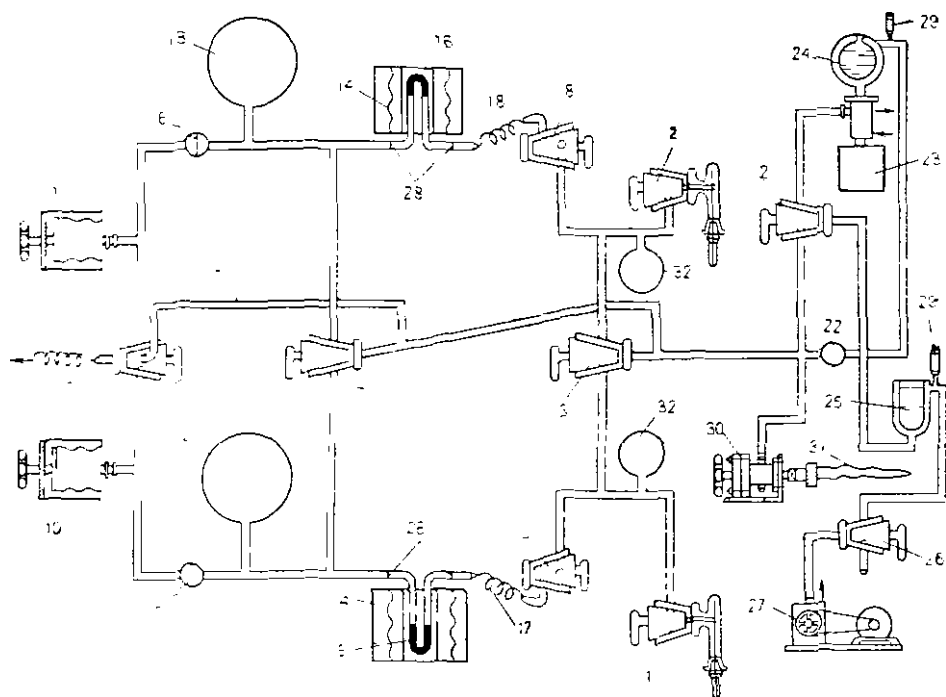


Рис. 74. Принципиальная схема двухканальной стеклянной системы разложения воды на уране и напуска водорода в масс-спектрометр Д-1

R_5 , R_6 , R_7 . С помощью переключателя П2 подсоединяется к правому концу реохорда резистор R_6 и «начальное» положение движка реохорда устанавливается в среднее положение. Электронный усилитель имеет входное сопротивление более 200 кОм.

Двухканальная стеклянная система разложения воды и напуска водорода в масс-спектрометр Д-1. Принципиальная схема системы представлена на рис. 74. Система имеет два идентичных канала, обеспечивающих попеременный ввод в камеру-анализатор рабочего эталона и пробы. Эталонная и исследуемая пробы воды поступают на анализ в герметичных капиллярных ампулах, которые после установки в капилляророматели разрушаются. Конструкция капилляроромателей 1, 2 позволяет защитить трубопроводы системы от пропикновения в них осколков разрушенных капилляров, так как последние под воздействием реактивных сил имеют тенденцию к перемещению. Пары воды из баллонов 32 с помощью комбинированных кранов 8, 19 и ограничительных капилляров вязкостного режима 17, 18 поступают в урановые реакторы 15, 16, находящиеся в печи 14, где при 600°C полностью разлагаются, образуя оксид урана и молекулярный водород с протопийным составом, аналогичным исследуемой и эталонной пробам. Кварцевые и стеклянные трубопроводы соединены переходными спаями кварц-стекло 28.

Образовавшийся водород заполняет баллоны 12, 13 и после открытия кранов 5, 6 поступает в сильфонные баллоны переменного объема 10, 11. Четырехходовый кран 9 предназначен для попеременного ввода в масс-спектрометр водорода либо из канала образца, либо из канала рабочего эталона. Давление

водорода в каналах достигает нескольких десятков тор, поэтому использовать систему стеклянных магнитодействующих клапанов, успешно применяемую при молекулярном режиме течения, невозможно. Кран 9 имеет третий дополнительный канал 7, посредством которого производится обратная откачка водорода из трубопровода, соединяющего кран 9 с напускным капилляром 20. Водород из каналов системы в масс-спектрометр поступает через один напускной капилляр 20, работающий в вязкостном режиме и не изменяющий со временем изотопный состав исследуемого водорода.

Вакуумные коммуникации системы посредством переключения кранов 3, 4, 21, 22 откачиваются до предварительного вакуума с помощью форвакуумного насоса 27, а до высокого вакуума — паровым диффузионным насосом 23. В системе установлены вымораживающие ловушки 24, 25. Контроль вакуума осуществляется манометрическими лампами 29. Герметичность капиллярных ампул проверяется с помощью вентиля 30 и стеклянной ампулы 31. Для отключения насоса 27 установлен кран 26.

Вопросы получения и поддержания в системах высокого вакуума достаточно полно освещены в специальной литературе и в настоящей работе подробно не описываются, хотя очевидно, что величина и стабильность вакуума для успешного проведения масс-спектрометрических изотопных анализов играет решающую роль.

Рассматриваемая система напуска водорода имеет существенное отличие от системы, изображенной на рис. 70, которая предназначена для анализа только образцов природных вод. Настоящая система позволяет производить анализы природных вод и может быть приспособлена для анализа проб газообразного водорода.

Ниже несколько подробнее остановимся на конструкции и работе отдельных агрегатов двухканальной напускной системы.

1. У р а н о в ы й р е а к т о р. Использование тонких урановых пластинок для разложения водяного пара и получения молекулярного водорода в проточных системах разложения имеет определенные преимущества, основным из которых является 100%-ное разложение поступающего в урановый реактор водяного пара. Положительным в данном способе является и то, что максимальная реакционная способность урана наступает при 600°C , а температура его плавления 1200°C . Следовательно, уран в реакторе всегда находится в твердом состоянии. Если для разложения воды применять цинк, как это было в первоначальных работах в 1967—1968 гг., то полного разложения пробы не происходит.

Ампульный способ разложения воды на цинке описан в работе [178]. В этом способе порция воды и цинк вводятся в стеклянную ампулу, которая после откачки запаивается и выдерживается в печи определенное время при 400°C .

Урановый реактор имеет ряд особенностей. Уран, как и большинство металлов, обладает способностью абсорбировать водород, поэтому для снижения «памяти» в реактор необходимо закладывать урановые пластинки минимальной толщины. Они могут быть получены путем расковки более толстой пластины (например, в 0,5 мм) в холодном состоянии, либо путем использования стружки. Для одной заправки достаточно 3—5 г урана, продолжительность работы которого около полугода. Реактор изготовлен из плавленого кварца, так как его рабочая температура равна 600°C . Для присоединения реактора к стеклянным трубопроводам системы разложения использованы переходные спай кварц-стекло.

Хотя реактор полностью герметизирован и внутри него поддерживается высокий вакуум, вопросы радиационной безопасности имеют важное значение, особенно при смене урана. Полностью окисленная (разложившаяся) пластинка превращается в порошок темно-серого цвета, обладающий летучестью. При смене урана необходимы меры предосторожности, исключающие распыление порошка в помещении.

2. Капиллярный натекаТЕЛЬ. С целью предотвращения эффекта фракционирования водяного пара и газообразного водорода в каналах системы напуска установлены капиллярные натекатели вязкостного режима, изготовленные из капиллярных стеклянных трубок диаметром 0,5 мм и длиной 1000 мм. Принятые размеры капиллярных трубок обеспечивают движение по ним вязкостного потока водяного пара и водородного газа. Эти условия требуют, чтобы при $L/d > 20$

$$\frac{\lambda}{d} \geq 0,1 \frac{d}{L},$$

где λ — средняя длина свободного пути молекул газа (пара);

d — диаметр капилляра;

L — длина капилляра.

Рассчитанные для принятых размеров капилляра и реальных температур разложения воды на уране величины давлений в системе обеспечивают также необходимое давление газа в системе для поддержания вязкостного режима течения газа.

Методика масс-спектрометрического определения изотопных отношений кислорода и углерода

Масс-спектрометрические измерения изотопных отношений кислорода в природных водах (O^{18}/O^{16}), а также углерода в углеродсодержащих веществах должны производиться с высокой точностью ($2,5 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$). Для этого успешно используется широко распространенный отечественный прибор МИ-1305 после некоторой его реконструкции.

Определение изотопных отношений кислорода

Отношение O^{18}/O^{16} может быть измерено либо в молекулярном кислороде O_2 ($O^{18}O^{16}$), выделенном из природных соединений (в том числе и из H_2O), либо в другом кислородсодержащем газе, например CO_2 .

Для выделения молекулярного кислорода из очищенной от минеральных и газовых примесей пробы воды используется «персульфатный» способ, разработанный А. И. Бродским с сотрудниками [18]. Экспериментальная проверка, усовершенствование и использование этого метода при массовых масс-спектрометрических анализах O^{18}/O^{16} в природных водах описаны в работах [24, 51].

Сущность персульфатного способа состоит в том, что при разложении воды персульфатом калия $K_2S_2O_8$ в щелочной среде из нее выделяется молекулярный кислород.

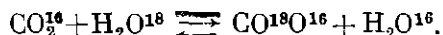
Для этого в стеклянную ампулу помещаются в определенных количествах персульфат калия и анализируемая вода с металлическим натрием. Обычно для четырех ампул требуется около 1 мл воды. Затем ампула с образцом воды

устанавливается на откачной пост, где из нее удаляется воздух и производится запайка при помощи газовой горелки. Запаянные ампулы нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин и помещают в ампулоломатель напускной системы масс-спектрометра. В этом случае приемник ионов одновременно собирает полные потоки масс 34 (O^{16}/O^{18}) и 32 (O^{16}/O^{16}), которые затем усиливаются и регистрируются компенсационной схемой.

Но в практике изотопных исследований кислорода наиболее широкое распространение получила углекислотная методика масс-спектрометрического анализа кислорода воды и твердых пород, при которой определяются отношения O^{18}/O^{16} в углекислом газе. Газ CO_2 можно легко получить из углеродсодержащих веществ. Он легко откачивается из вакуумных систем масс-спектрометра, обладает высокой понижующей способностью в источниках с электронной бомбардировкой и не имеет вакуумного фона в диапазоне изотопных пиков CO_2 (массы 44, 46). Газ CO_2 в равной степени служит объектом масс-спектрометрических измерений изотопных отношений как кислорода O^{18}/O^{16} , так и углерода C^{13}/C^{12} . Эти измерения могут проводиться на одном приборе, в котором приемник ионов настроен на одновременную регистрацию полных потоков с массами 46 и 44 или с массами 45 и 44.

В некоторых случаях при определении абсолютного возраста подземных вод по радиоуглероду-14 необходимо вводить поправку на содержание изотопов углерода C^{13}/C^{12} в образцах воды. Таким образом, при комплексных изотопных исследованиях возникает необходимость измерять на одном приборе изотопные отношения как кислорода, так и углерода. При этом анализируемым газом должен быть CO_2 .

Для определения отношения концентраций изотопов кислорода в воде используется реакция изотопного равновесия между углекислотой и водой [15]



Образец очищенной воды объемом 1 мл помещают в ампулу или колбу емкостью 6 мл, которую заполняют углекислым газом при атмосферном давлении и переносят в термостат. Реакция изотопного обмена продолжается при температуре $+25^\circ C$ от нескольких часов до шести суток.

Колба для изотопного равновесия снабжена краном и шлифом, при помощи которого она присоединяется к высоковакуумной линии откачного поста (см. рис. 75). Анализируемый образец воды в колбе перед обезгаживанием замораживается смесью ацетона с сухим льдом. Обезгаживание образца производится попеременным замораживанием и размораживанием воды, причем откачивание производится только тогда, когда вода заморожена. После трех циклов такого обезгаживания в колбу впускается при атмосферном давлении двуокись углерода.

После отключения от вакуумного поста колбу помещают в термостат, где ее встряхивают в течение нескольких часов. Данные, полученные в различных лабораториях, показали, что при повседневном применении этого аналитического метода не всегда удается соблюсти все предосторожности относительно чистоты воды, стеклопосуды и др. Поэтому при выполнении текущих анализов приходится увеличивать время встряхивания до нескольких часов, вместо 30 мин, необходимых в нормальных условиях для установления равновесия.

Температуру в термостате достаточно поддерживать постоянной в пределах $\pm 0,1^\circ C$, чтобы исключить ошибку, связанную с непостоянством температуры, от изменения константы равновесия. Зависимость константы равновесия от температуры приводит к тому, что после изотопного уравнивания систему

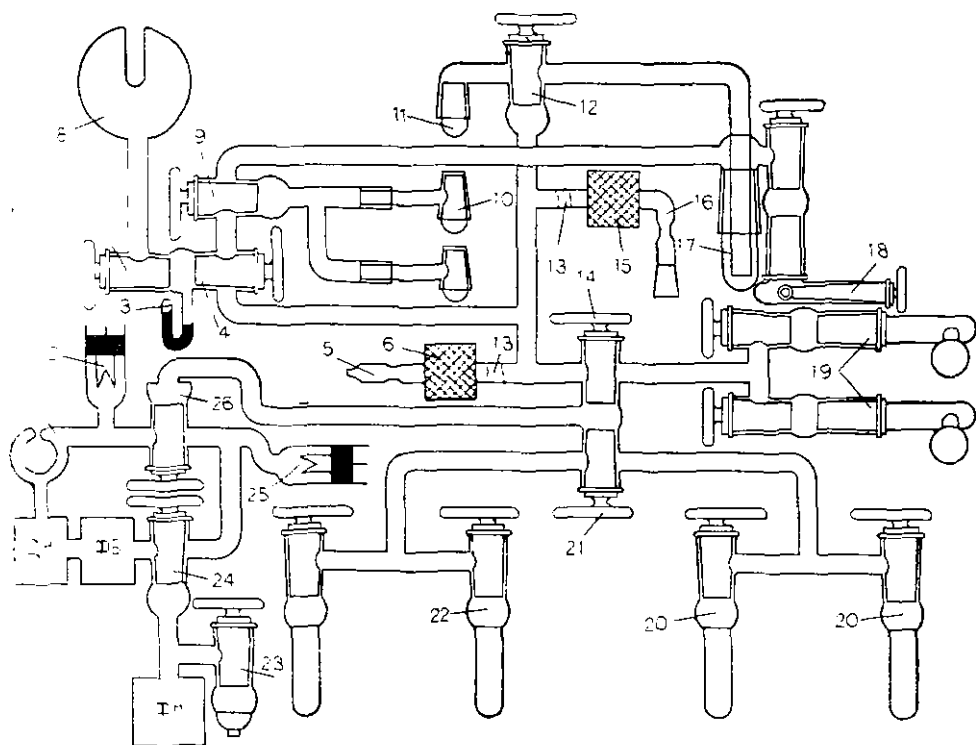


Рис. 75. Универсальный стеклянно-металлический вакуумный пост для химической подготовки образцов

жидкость—газ следует сохранять при температуре 25°C до тех пор, пока газовая фаза не будет полностью отделена. В зависимости от условий изотопное уравнивание образца и газа можно проводить при любой другой температуре, отличной от 25°C .

Для изотопного уравнивания в колбах одних и тех же размеров успешно анализировали образцы воды объемом 0,3—2,0 мл. Преимущество работы с образцом большого объема заключается в том, что поправки, связанные с уменьшением содержания тяжелого кислорода в воде при обмене, сводятся к минимуму [201], а также уменьшается эффект, обусловленный изотопным разбавлением образца в процессе очистки и других операций.

Один из вариантов вакуумной установки, обеспечивающей проведение изотопного уравнивания образцов воды с CO_2 , а также приготовление двуокиси углерода из карбонатов природных вод, представлен на рис. 75. Установка, смонтированная во ВСЕГИНГЕО, представляет собой стеклянно-металлический вакуумный пост, состоящий из вакуумных стеклянных и металлических кранов 4, 7, 9, 12, 23, 24, 26, трубопроводов, ловушек 1, 17 ртутного манометра 3 и других вакуумных элементов 11, 13.

Предварительный вакуум в установке создается при помощи форвакуумного насоса ФН типа ВН-461М и измеряется термпарной лампой 25 типа ЛТ-2, а высокий вакуум — диффузионным парогутным насосом ДН типа ДРН-10 и контролируется лампой 2. Для сокращения путей в установке применены специальные вакуумные комбинированные краны 14, 21 и по возмож-

ности уменьшены трубопроводы между элементами установки. Сокращение внутренних объемов вакуумных коммуникаций необходимо для того, чтобы уменьшить расход рабочего газа CO_2 на каждый анализ и обеспечить тем самым запас рабочего газа CO_2 в баллоне-хранилище 8 для большего количества анализов.

Съемный реакционный сосуд 19 служит для приготовления CO_2 посредством реакции взаимодействия карбонатов с ортофосфорной кислотой. Для очистки полученной двуокиси углерода от паров воды и следов воздуха служат колбочки с вакуумными кранами 20 и 22. Для очистки независимо друг от друга одновременно двух газовых смесей применена система из четырех кранов 20, 22 с разделительным трехходовым краном 21. Затем эта двуокись направляется или в ампулу 5, присоединяемую к посту при помощи вакуумного зажимного приспособления 6, 15, или в баллон-хранилище рабочего (стандартного) газа 8 емкостью 2,5 л.

Реакция изотопного уравнивания происходит в ампуле 16 или в съемной колбочке 10. После окончания реакции ампула из термостата переносится в ампулоломатель 18, где она разрушается и все содержимое вымораживается жидким азотом в съемную ловушку 17, а затем CO_2 перегоняется в ампулу 5, охлаждаемую жидким азотом. После этого ампула отпаивается и поступает на анализ в масс-спектрометр.

При анализе изотопно уравновешенной двуокиси углерода образец CO_2 неизвестного изотопного состава обычно сравнивают со стандартным газом и определяют изменение концентрации изотопов кислорода в неизвестном образце. В качестве стандартного газа используют или двуокись углерода, изотопный состав которой совпадает с изотопным составом газа, применяемого для изотопного уравнивания, или же двуокись углерода, изотопно уравновешенную с образцом стандартной воды. Использование сравнительного метода анализа позволяет избежать необходимости введения поправок (в частности на малое количество воды).

Напускная система. Большое значение в прецизионном масс-спектральном анализе имеет система напуска газа в ионный источник. Быстрое сравнение образца со стандартом может обеспечить напускная система, состоящая из двух симметричных каналов, по одному из которых осуществляется ввод в источник ионов исследуемого образца, по другому — стандарта. При этом механизм переключения каналов не должен допускать взаимного смешивания газов разных каналов. Все элементы и коммуникации напускной системы должны быть вакуумно-плотного исполнения. В качестве материала элементов вакуумной системы используется молибденовое стекло или нержавеющая сталь. Стеклые трубки соединяются с металлическими переходами ковар—стекло 4, 6, 9, 12, 19, 31, 34. При помощи крана 15 и трубки 14 обеспечивается выход в атмосферу. Краны 13, 20, 26 предназначены для вспомогательных операций. Стабильный форвакуум поддерживается форбаллоном 23, а для вымораживания паров ртути установлены ловушки 21, 25. Для контроля вакуума служит лампа ЛТ-2 16, 18.

Требования к подобной двухканальной системе для изотопного анализа кислорода, углерода, серы и других элементов изложены в работе Боуэна [15].

На рис. 76 показана двухканальная металлоглазьянная система напуска CO_2 в масс-спектрометр МИ-1305, изготовленная во ВСЕТИНГЕО. Стеклянный баллон 7 объемом 1,5 л предназначен для хранения стандартного газа CO_2 . При помощи сильфонных регуляторов 5 и 29 получают плавную регулировку давления газа в напускных объемах и тем самым обеспечивают определенную

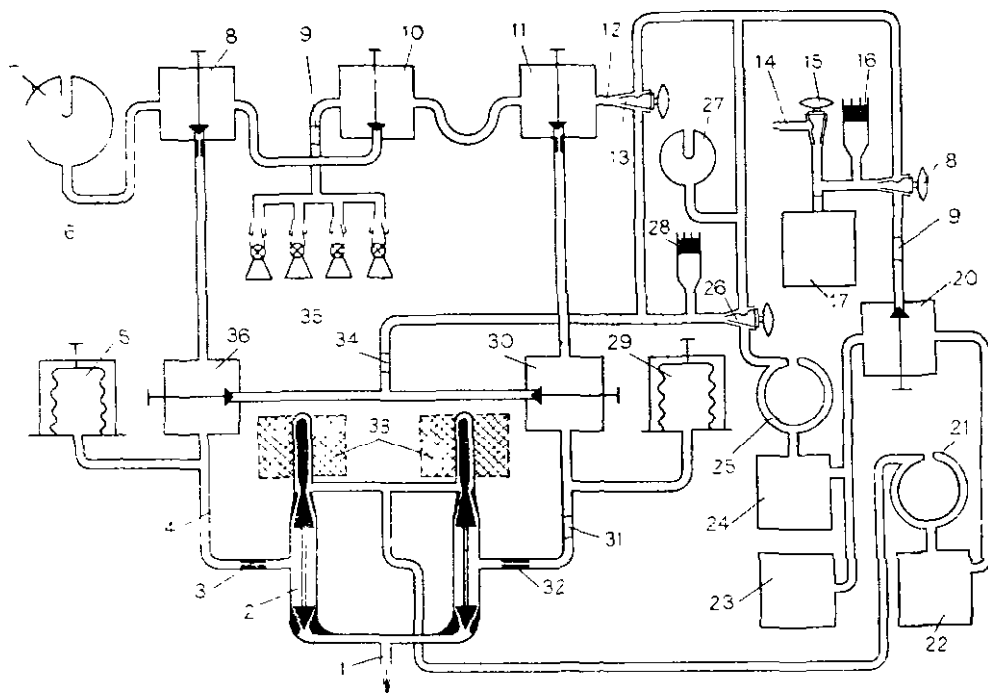


Рис. 76. Двухканальная стеклянно-металлическая система напуска CO_2 в камеру масс-спектрометра

интенсивность ионного тока массы 44, одинаковую для стандарта и образца. газ из баллона-хранилища 7 переводят через вентиль 8 в напускной канал I для стандарта, состоящий из объема внутренних полостей сильфона 5, вентиля 36 и соединяющих их трубопроводов. Из напускного канала I стандартный газ через капилляр 3 и клапанное устройство 2 с электрокатушками 33 поступает по трубопроводу 1 в масс-спектрометр. Анализируемый газ из колбочек 35 переводят через вентили 10, 11 в напускной канал II, состоящий из объема внутренних полостей сильфона 29, вентиля 30 и соединяющих их трубопроводов. В масс-спектрометр анализируемый газ поступает через капилляр 32, клапанное устройство и трубопровод 1. Остаток газа из напускных объемов после проведенного анализа переводится через вентили 30, 36 в охлаждаемую жидким азотом ловушку 27 с последующей эвакуацией через кран 18 фарвакуумным насосом 17. Высокий вакуум в напускных объемах достигается с помощью парортутного дифнасоса 24. Электроклапанная система двойного впуска 2 имеет резервную линию, по которой с помощью дифнасоса 22 производится непрерывная откачка газа из клапанного устройства. Клапанное устройство 2 обеспечивает поочередный ввод в масс-спектрометр стандарта или анализируемого газа. При анализе ампулированного газа параллельно колбочкам 35 устанавливается ампулоломатель.

Описанная напускная система может быть использована как для напуска CO_2 , так и для напуска O_2 .

Многолетний опыт производства массовых анализов природных вод на кислород-18 показал, что слабым звеном напускной системы является узел напуска газа в ионный источник масс-спектрометра. Системы сложны в изгото-

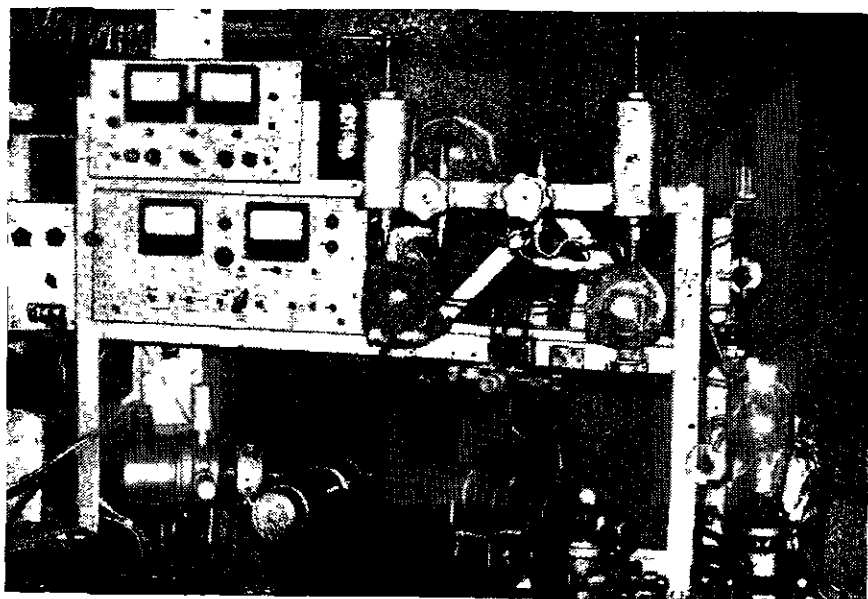


Рис. 77. Общий вид двухканальной системы напуска CO_2 в камеру масс-спектрометра

товлении, требуют продолжительных испытаний и создают трудность подбора парных капиллярных натекателей. Поэтому во ВСЕГИНГЕО изготовлено новое устройство напуска газа из двухканальной системы. На рис. 77 показан общий вид напускной системы с узлом напуска (на переднем плане), в котором используется всего лишь один натекатель вместо двух в обычной клапанной системе.

Основной частью напускного узла является корпус из нержавеющей стали (рис. 78). В три внутренние полости корпуса диаметром 16 мм вставляются три штока от сильфонных вентилей ДУ-3, которые герметизируются при помощи ножевых уплотнений с алюминиевыми прокладками. Тефлоновые вкладыши штоков позволяют осуществлять вакуумноплотное перекрытие внутренних каналов корпуса диаметром 1 мм. Общий объем этих каналов желательно иметь наименьшим, чтобы он составлял незначительную часть от объема напускного канала. В данном случае этот объем равен $0,02 \text{ см}^3$, что в 60 тыс. раз меньше объема одного баллона напуска. Три внутренние полости корпуса соединяются при помощи отверстий диаметром 3 мм и трубчатых переходов сталь—ковар—стекло с напускной системой.

На дно цилиндрической выточки в корпусе диаметром 12 мм помещается алюминиевая диафрагма, которая перекрывается тефлоновой прокладкой толщиной 2 мм с осевым отверстием диаметром 3 мм. За счет сжатия этой пары фланцем с выступом диаметром 12 мм создается вакуумное уплотнение. Выступ фланца имеет внутренний канал диаметром 2 мм, который переходит затем в трубку, подключаемую при помощи фланца к камере масс-спектрометра. Все основные детали устройства изготовлены из нержавеющей стали. В качестве диафрагмы используется алюминиевая пластинка толщиной 0,1 мм с осевым отверстием диаметром 22 мк. Форму и размер отверстия удобно подбирать при помощи микроскопа МБИ-1 с увеличением в 300 раз. Данная диафрагма

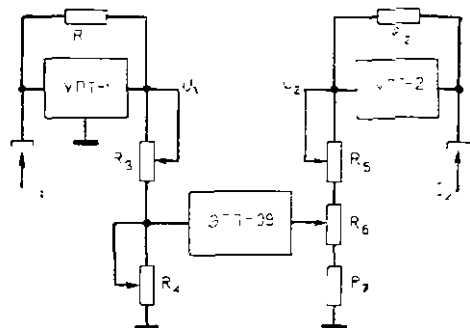
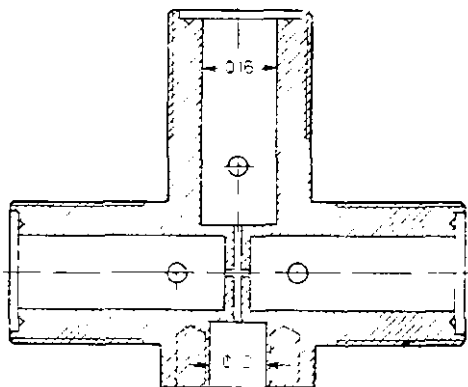


Рис. 78. Приспособление для напуска газа в камеру масс-спектрометра

Рис. 79. Принципиальная схема регистрации изотопных отношений кислорода и углерода:

$U_1 = I_1 R_1$ и $U_2 = I_2 R_2$ — выходные напряжения ионного тока массы 46 (45) и 44; I_1 и I_2 — ионные токи массы 46 (45) и 44; R_1 и R_2 — высокоомные резисторы $4,7 \cdot 10^{11}$ и $3,3 \cdot 10^9$ Ом

обеспечивает молекулярный режим натекания газа в ионный источник масс-спектрометра.

Компенсационная схема измерения изотопных отношений кислорода и углерода. Прецизионный масс-спектрометрический анализ изотопных отношений кислорода и углерода проводится путем сравнения исследуемого образца со стандартом. Сначала в ионный источник масс-спектрометра вводится стандартный газ. На двухколлекторном приемнике ионов одновременно фиксируется два ионных тока стандарта, которые после усиления направляются в компенсационную схему. Схема балансируется, и самописец регистратора записывает нуль-линию. Затем стандартный газ в ионном источнике заменяется на газ образца. При этом интенсивности ионных токов массы 44 стандарта и образца устанавливают одинаковыми. Если образец будет отличаться от стандарта по изотопному составу, то схема измерения разбалансируется, и самописец запишет «линию» образца. Расстояние между «линиями» записи пропорционально различию в изотопных отношениях образца и стандарта, которое калибруется при помощи эталонного разбаланса схемы регистрации.

Принципиальная схема компенсационных измерений изображена на рис. 79.

Разница в изотопных отношениях образца и стандарта δ подсчитывается по общей расчетной формуле метода [140]:

$$\delta_{\text{изм}} = \frac{R_{\text{обр}} - R_{\text{ст}}}{R_{\text{ст}}} = \frac{\Delta V_{\text{обр}}}{\Delta V_{\text{к}}} K,$$

где $R_{\text{обр}} = (I_1/I_2)_{\text{обр}}$ и $R_{\text{ст}} = (I_1/I_2)_{\text{ст}}$;

$\Delta V_{\text{обр}}$ — величина смещения «линии» образца относительно нуль-линии стандарта;

K — коэффициент, соответствующий калибровочному смещению $\Delta V_{\text{к}}$.

Величины смещения $\Delta V_{\text{обр}}$ и $\Delta V_{\text{к}}$ измеряют непосредственно на ленте самописца. Калибровочный коэффициент $K = \Delta I/I$ определяется по известным номиналам электрической схемы (см. рис. 79).

Обычно перед сериями измерений производится проверка идентичности каналов напуска и стабильности системы регистрации. Сравнение измерений образцов со стандартом делается многократно для снижения статистических погрешностей.

Для измерения изотопных отношений углерода и кислорода в двуокиси углерода полученное соотношение между δC^{13} и δO^{18} имеет вид:

$$\delta C^{13} = 1,0672\delta_{\text{нм}} - 0,0336\delta O^{18}.$$

Эта зависимость может быть использована для введения поправки при вычислении соответствующих изотопных отношений.

Международные стандарты и рабочие эталоны

Масс-спектрометрический изотопный анализ природных вод, как и измерение отношений изотопных пар других природных веществ, предполагает использование для сравнения с анализируемой пробой определенного стандартного образца, для которого заранее известно содержание дейтерия и кислорода-18.

Основным международным стандартом, используемым при анализе природных вод на дейтерий и кислород-18 большинством масс-спектрометрических лабораторий мира, является стандарт среднеокеанической воды (СМОВ), предложенный Крейгом в 1961 г. [202]. Крейг принимает величину абсолютного содержания в СМОВ дейтерия равной $0,0158 \pm 0,0002$ ат. % и кислорода-18 $0,19934$ ат. %.

Использование стандарта СМОВ в повседневной практике масс-спектрометрических измерений связано с существенными затруднениями. Лаборатории, производящие массовые масс-спектрометрические анализы природных вод на дейтерий и кислород-18, как правило, имеют крайне ограниченное количество воды СМОВ (50—100 мл) и использовать ее повседневно невозможно.

Концентрации дейтерия и кислорода-18 в СМОВ высокие. Они приближаются к максимальным природным концентрациям и, следовательно, при измерениях проб с низким содержанием D и O^{18} (—10% и ниже по отношению к СМОВ) возникают трудности в устранении «памяти», а также в использовании компенсационных схем.

Международным агентством по атомной энергии (МАГАТЭ) предложено использовать в качестве Международных стандартов не только СМОВ, но и стандарты *NBS-1* (дистиллированная вода реки Потомак, США), *NBS-1A* (снеговая вода Йеллоустонского Парка, США) и *SLAP* (стандарт легких антарктических атмосферных осадков — снеговая вода Южного полюса).

Предложенные стандарты охватывают практически весь диапазон содержания D и O^{18} в природных водах. Любая исследуемая проба воды может быть измерена относительно одного из них с отклонением, не превышающим 10% для дейтерия и 1% для кислорода.

Ввиду того что ни один из названных международных стандартов не может быть использован в повседневной практике, в качестве рабочего эталона из-за ограниченного количества стандартной воды каждая изотопная масс-спектрометрическая лаборатория вынуждена иметь свой наиболее удобный рабочий эталон (один или несколько), относительно которого производится измерения анализируемых проб.

СОДЕРЖАНИЕ ДЕЙТЕРИЯ В РАБОЧИХ ЭТАЛОНАХ НЕКОТОРЫХ ИЗОТОПНЫХ
ЛАБОРАТОРИЙ СССР И В РЯДЕ КРУПНЫХ ВОДОЕМОВ

Эталоны и пробы	δD относи- тельно СМОВ, ‰	δD относи- тельно рабочего эталона ВСЕГИНГЕО, ‰	Абсолютные содержания дейтерия, ат. ‰
СМОВ [202]	0,00	+10,50	0,0158 (репер)
Рабочий эталон ВСЕГИНГЕО	-9,48	0,00	0,0143 $\pm 0,00005$
Московский водопровод, эталон ВНИГНИ	-6,71	+3,10	0,01474
Река Нева, один из эталонов ВИРГа	-5,65	+4,34	0,01492
Львовский водопровод, эталон Института геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР	-10,30	-0,68	0,01422
Океаническая вода для титрования на хлор, хлорность 19,378	-0,86	+9,56	0,01567
Московский водопровод, эталон Института геологии и геофизики АН УССР	-6,61	+3,31	0,01477
Томский водопровод, эталон ТПИ, водозабор р. Томь, отобран VIII 1965 г.	-11,41	-2,13	0,01400
Река Амур	-6,55	+2,77	0,01469
Река Днепр	-8,14	+1,48	0,01454
Озеро Байкал	-12,36	-2,74	0,01391

Большинство изотопных лабораторий в СССР используют в качестве рабочего эталона водопроводную воду тех городов, где они расположены, или воду больших рек. Авторами в качестве эталона используется водопроводная вода изотопной лаборатории ВСЕГИНГЕО в пос. Шемилово под Москвой из водоносного комплекса пород верхнего карбона.

Эталонная вода отобрана 15/XII 1968 г. и законсервирована введением в емкость 0,002% $HgCl_2$ и серебряной фольги. Проба содержится в 20-литровой стеклянной бутылке с пришлифованной пробкой, которая герметизирует пробу путем нанесения на пришлифованные поверхности водоотталкивающей силиконовой смазки. Повседневный же расход эталонной воды производится из малой емкости (0,5 л), герметизируемой двойным уплотнением.

Поскольку большинство изотопных лабораторий в СССР не имеют единого рабочего эталона, принимая за таковой воды с различным изотопным составом, авторы провели исследования, позволяющие сопоставить концентрации дейтерия в рабочих эталонах некоторых лабораторий [65, 141]. Масс-спектрометрические определения дейтерия в эталонах проводились относительно рабочего эталона ВСЕГИНГЕО и относительно международного стандарта СМОВ. Результаты измерений представлены в табл. 63.

В 1970 г. по инициативе секции изотопной гидрологии МАГАТЭ в научные центры ряда стран, в том числе и в лабораторию изотопов ВСЕГИНГЕО были направлены образцы стандартов *NBS-1*, *NBS-1A*, *SLAP* и *SMOW* (СМОВ). Сравнительные результаты по их измерению представлены в табл. 64—66.

ОЦЕНКА СХОДИМОСТИ (ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ) РЕЗУЛЬТАТОВ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ДЕЙТЕРИЯ В РАБОЧЕМ ЭТАЛОНЕ
ВСЕГИНГЕО И СТАНДАРТАХ NBS-1, NBS-1A И SLAP

Отклонение от СМОВ, %	Абсолютные содержания дейтерия $10^{-4} (x_i)$, ат. %	n	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	$S_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$	$\Delta x = S_x \cdot t_\alpha$	$e = \frac{\Delta x \cdot 100}{\bar{x}}$ %
Рабочий эталон ВСЕГИНГЕО							
-9,26	143,37	143,03	+0,34	0,1156	0,15	0,48	0,33
-9,45	143,07		+0,04	0,0016			
-9,47	143,04		+0,01	0,0001			
-9,72	142,64		-0,39	0,1521			
Стандарт NBS-1							
-4,72	150,54	150,28	+0,26	0,0676	0,17	0,54	0,36
-4,69	150,59		+0,31	0,0961			
-5,13	149,89		-0,39	0,1521			
-4,98	150,10		-0,18	0,0324			
Стандарт NBS-1A							
18,3	129,09	129,25	-0,16	0,0256	0,11	0,35	0,27
-18,0	129,56		+0,31	0,0961			
-18,2	129,25		0,00	—			
-18,3	129,09		-0,16	0,0256			
Стандарт SLAP							
-42,7	90,53	90,77	-0,24	0,0576	0,403	0,33	0,36
-42,4	91,01		+0,24	0,0576			
-42,5	90,85		+0,08	0,0064			
-42,6	90,69		-0,08	0,0064			

СРАВНЕНИЕ РАБОЧЕГО ЭТАЛОНА ВСЕГИНГЕО, СТАНДАРТОВ NBS-1, NBS-1A И SLAP,
ОТНОСИТЕЛЬНО СМОВ ПО ДЕЙТЕРИЮ И КИСЛОРОДУ-18

Пробы	δD , ‰	Абсолютные содержания дейтерия 10^{-4} , ат. %	δO^{18} , ‰	Абсолютные содержания кислорода-18 10^{-4} , ат. ‰
Рабочий эталон ВСЕГИНГЕО	-9,48	$143,0 \pm 0,5$	-11,26	$1971,0 \pm 0,6$
NBS-1	-4,88	$150,3 \pm 0,5$	-8,05	$1977,4 \pm 0,6$
NBS-1A	-18,20	$129,2 \pm 0,4$	-23,87	$1945,8 \pm 0,6$
SLAP	-42,55	$90,8 \pm 0,3$	-54,91	$1883,9 \pm 0,6$

СРАВНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕУТЕРИЯ И КИСЛОРОДА-18 В СТАНДАРТАХ NBS-1, NBS-1A И SLAP, ИЗМЕРЕННЫХ ОТНОСИТЕЛЬНО СМОВ В ЛАБОРАТОРИЯХ РАЗНЫХ СТРАН

Лаборатории	NBS-1		NBS-1A		SLAP	
	D, ‰	O ¹⁸ , ‰	D, ‰	O ¹⁸ , ‰	D, ‰	O ¹⁸ , ‰
Ядерный центр Сан-Пауло, Бразилия	-45,1	-7,62	-180,3	-24,38	-424,2	-54,92
Химический факультет университета Онтарио, Канада	-47,8		-179,6		-420,4	
Геологический факультет университета Альберта, Канада		-7,67		-24,00		-55,19
Физический факультет университета Альберта, Канада		-7,79				-54,71
Вторая физическая лаборатория института Эрстеда, Дания	-46,4	-8,01	-181,0	-24,52	-423,2	-56,38
Лаборатория динамической геологии, Парижский университет		-7,97		-24,94		-56,46
Центр ядерных исследований в Сакле, Франция	-47,5	-7,98	-182,7	-24,59	-428,0	-56,50
Радиоуглеродная лаборатория Гейдельбергского университета ФРГ	-46,4		-183,1		-426,6	
Институт радиогидрометрии, Мюнхен, ФРГ	-47,2	-7,93	-183,1	-24,18	-426,1	-54,84
Институт ядерной физики, Будапешт		-7,30		-23,45		-54,90
Исландский университет, Рейкьявик	-45,4		-181,2		-430,6	
Лаборатория ядерной геологии, Пиза, Италия	-48,5	-7,76	-183,2	-24,36	-427,9	-55,02
Институт геохимии, Рим		-7,83		-23,90		-54,74
Институт океанологии Токийского университета	-44,7		-179,6		-420,2	
Лаборатория естественных наук, Гронинген, Нидерланды		-7,91		-24,34		-55,64
Научно-исследовательская физическая лаборатория, Претория, Южная Африка	-46,9	-7,86	-185,7	-24,32	-436,2	-55,57
Институт ядерных исследований, Вюрелинген, Швейцария		-8,04		-23,80		-55,75
Национальный центр по исследованию атмосферы, Колорадо, США	-48,0		-183,5		-428,2	
Институт Энрико Ферми, Чикаго, США		-8,01		-24,38		
Геологическая служба США, Сектор изотопной геологии, Денвер, Колорадо	-49,8	-7,86	-194,2	-24,22	-452,2	-55,20
Геологическая служба США, Сектор изотопной геологии, Менло Парк, Калифорния		-7,90		-24,26		-55,44
Всесоюзный научно-исследовательский институт гидрогеологии и инженерной геологии, Москва	-48,8	-8,05	-182,0	-23,87	-425,5	-54,91

Продолжение табл. 66

Лаборатории	NBS-1		NBS-1A		SLAP	
	D, ‰	O ¹⁸ , ‰	D, ‰	O ¹⁸ , ‰	D, ‰	O ¹⁸ , ‰
Международное агентство по атомной энергии, МАГАТЭ, секция изотопной гидрологии, Вена		-7,93		-23,99		-55,21
Средние значения	-47,3	-7,85	-183,0	-24,21	-426,5	-55,38

В сопоставлении результатов измерений содержания D и O¹⁸ в названных стандартах приняло участие 23 научных центра из разных стран, в том числе изотопная лаборатория ВСЕГИНГЕО. Результаты сопоставлений по данным МАГАТЭ представлены в табл. 66.

Глава VII

Методы регистрации низких уровней радиоактивности природных изотопов

Радиоактивность природных изотопов (радиоуглерода, трития и др.) определяют путем радиометрических измерений активности пробы или специально приготовленного из нее препарата.

Основная трудность, которая возникает при проведении измерений, обусловлена очень низкой концентрацией в природных водах интересующих нас радиоактивных изотопов. Например, удельная активность современного радиоуглерода составляет 15 расп./мин на 1 г углерода, а естественная активность трития в поверхностных водах имеет величину порядка нескольких тритиевых единиц (ТЕ). Поэтому даже при использовании детекторов со 100%-ной эффективностью измеряемые величины интенсивности излучения оказываются весьма малыми — несколько отсчетов в минуту.

Радиоуглерод и тритий являются низкоэнергетичными бета-излучателями, у которых средние энергии испускаемых ими бета-частиц равны соответственно 156 и 18 кэВ. В связи с этим к детекторам и электронной регистрирующей аппаратуре предъявляются весьма жесткие требования в отношении величины собственных шумов и энергетического порога регистрации. Кроме того, из-за наличия постоянного постороннего радиационного фона различного происхождения приходится принимать специальные меры для его устранения. Так как наилучшая эффективность регистрации активности достигается при использовании особо подготовленных препаратов (счетный газ, сцинтилляционный раствор и т. д.), то приходится специально отбирать и обрабатывать исходную пробу воды.

Фон и пути его уменьшения

Влияние фона на результаты радиометрических, в том числе низкофоновых, измерений рассмотрены в работах В. И. Гольданского и др. [42], Л. Яноши [166], В. А. Дементьева [49], Д. Уатта и Д. Рамсдена [365], В. В. Артемьева [4] и других.

Фактической основой обработки полученной информации и планирования измерений является известное положение о том, что статистика распределения числа отсчетов N , регистрируемых детекторами радиоактивных излучений, подчиняется в общем случае распределению Пуассона [42, 166]:

$$P(N) = \frac{\bar{N}^N}{N!} e^{-\bar{N}}. \quad (134)$$

При большом значении N (практически при $N > 25$) статистика подчиняется распределению Гаусса [42, 166]:

$$dP(N) = \varphi(N) dN = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}} e^{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}}} dN. \quad (135)$$

Здесь \bar{N} и N — среднее и фактическое зарегистрированное количество отсчетов за время измерения t ;

$P(N)$ — вероятность регистрации отсчетов при средней скорости счета \bar{N} ;

$dP(N)$ — то же, для интервала dN .

Нас интересует случай измерений в присутствии фона. Используя известные соотношения для оценки дисперсии функции случайных величин [107, 275] легко показать, что абсолютная и относительная среднеквадратичные погрешности определения активности пробы в присутствии фона будут соответственно равны:

$$\sigma(n) = \sqrt{\frac{N_1}{t_1^2} + \frac{N_2}{t_2^2}} = \sqrt{\frac{n_1}{t_1} + \frac{n_2}{t_2}}, \quad (136)$$

$$\delta(n) = \frac{\sigma(n)}{n} = \frac{\sqrt{\frac{n_1}{t_1} + \frac{n_2}{t_2}}}{n_1 + n_2} = \frac{\sqrt{\frac{N_1}{t_1^2} + \frac{N_2}{t_2^2}}}{\frac{N_1}{t_1} + \frac{N_2}{t_2}}. \quad (137)$$

После элементарных преобразований из (137) получаем:

$$\delta(n) = \frac{1}{\sqrt{nt}} \sqrt{1 + \frac{n_2}{n} \left(1 + \frac{t_1}{t_2}\right)}. \quad (138)$$

Из выражения (138) видно, что фон не только удлиняет время измерения, но и увеличивает погрешность результатов при одном и том же суммарном времени измерения.

В работе [42] показано, что относительная погрешность $\delta(n)$ минимальна, если выполняется условие

$$t_2/t_1 = \sqrt{n_2/n_1}. \quad (139)$$

Если ориентировочно известны значения скорости счета n , n_1 и n_2 и задана максимальная допустимая относительная погрешность δ измерения величины n , то [49]

$$t_1 = \frac{n_1 + \sqrt{n_1 n_2}}{\delta^2 n^2} \text{ и } t_2 = \frac{n_2 + \sqrt{n_1 n_2}}{\delta^2 n^2}. \quad (140)$$

Отсюда находим окончательное соотношение между минимальной относительной погрешностью при заданных n , n_1 , n_2 и суммарным временем измерения T

$$\delta \cong \frac{1}{\sqrt{Tn}} \sqrt{\frac{n_1 + n_2 + 2\sqrt{n_1 n_2}}{n}}. \quad (141)$$

Учитывая, что $n_1 = n_2 + n$, при $n_2 \gg n$ находим:

$$\delta \cong \frac{2\sqrt{n_2}}{n\sqrt{T}}. \quad (142)$$

Используя выражения (140) и условие $n_1 = n_2 + n$, можно также найти соотношение для оценки минимального положительного эффекта, который можно измерить при заданных δ , T и скорости счета фона n_2 при оптимальных условиях измерения (139):

$$\min\{n\} = \frac{1 + 2\delta\sqrt{n_2 T}}{\delta^2 T}. \quad (143)$$

Так как

$$n = \varepsilon A. \quad (144)$$

то из (143) для минимальной измеряемой активности имеем соотношение

$$\min \{A\} = \frac{1 + 2\delta \sqrt{n_2 T}}{\delta^2 \varepsilon T}, \quad (145)$$

где A — активность пробы;

ε — эффективность регистрации радиоактивного изотопа.

Суммарное время, затрачиваемое на измерение активности A (расп/мин на единицу времени), будет:

$$T = \frac{1}{\delta^2 \varepsilon A} + 2n_2 \frac{1 + \sqrt{1 + \varepsilon A / n_2}}{\delta^2 \varepsilon^2 A^2}. \quad (146)$$

В полученной формуле полное время измерения активности представлено в виде двух слагаемых. Первое из них равно времени, которое необходимо затратить на измерение активности A с заданной погрешностью δ на установке с эффективностью ε в отсутствие фона. Второе слагаемое представляет собой добавку ко времени измерения, обусловленную фоном. Это непроизводительное увеличение времени может в несколько раз превосходить время, выражаемое первым слагаемым.

Качество измерений определяется величиной относительной погрешности. Обратная ей величина в метрологии определяет точность измерения. Она также может служить показателем качества измерения. Точность измерения, согласно (141), будет равна:

$$P = \frac{1}{\delta} = \frac{\sqrt{T n}}{\sqrt{1 + 2\left(\frac{n_2}{n}\right) + \sqrt{\frac{n_2}{n}\left(\frac{n_2}{n} + 1\right)}}}. \quad (147)$$

При $n_2/n \rightarrow \infty$ (когда $n_2 \gg n$)

$$\delta = \frac{2}{\sqrt{T}} \cdot \frac{\sqrt{n_2}}{n} = \frac{2}{TQ}, \quad (148)$$

$$P = \frac{\sqrt{T}}{2} Q, \quad (149)$$

где

$$Q = \frac{n}{\sqrt{n_2}} = \frac{\varepsilon m a}{\sqrt{n_2}}. \quad (150)$$

Величина Q в технике измерения низких уровней активности получила название фактора качества, ε — эффективность регистрации, m — масса элемента носителя в пробе, a — удельная активность исследуемого изотопа в образце, принятом в качестве эталонного. Например, это может быть активность 1 г современного углерода, оцениваемая величиной $15,3 \pm 0,1$ расп/мин. Для трития можно выбрать активность, соответствующую некоторой произвольной, но удобной для сопоставления и расчетов величине, например 100 ТЕ.

Использование фактора качества вида (150) имеет свои ограничения: 1) величина Q отражает качество измерений лишь при $n_2 \gg n$, 2) необходимо нормирование его к известной удельной активности.

В случае длительных и массовых анализов решающими могут оказаться эксплуатационные качества установок [49, 83], связанные с требуемой формой приготовления препарата и простотой смены образцов, энергетическим диапазоном, временной стабильностью, надежностью, производительностью, стоимостью и т. д.

Для анализа зависимости фактора качества Q от параметров радиометрического устройства запишем выражение (150) более подробно:

$$Q = \frac{\varepsilon_0 S m A}{\sqrt{n_2}} = \frac{\varepsilon A}{\sqrt{n_2}}, \quad (151)$$

где ε_0 — физическая эффективность регистрации установки;

S — геометрический фактор чувствительности, учитывающий счетный объем установки;

A — суммарная активность препарата, введенного в счетный объем установки;

m — масса препарата, введенного в счетный объем;

a — удельная активность на единицу массы препарата по исследуемому радиоактивному изотопу.

Так как фактор качества обратно пропорционален корню квадратному из величины фона установки, то это приводит к тому, что повышение качества измерений (повышение точности и чувствительности) путем снижения фона требует существенных усилий. Действительно, снижение фона на порядок повышает точность и чувствительность примерно в 3 раза. Наиболее радикальным средством в этом случае является увеличение эффективности установки $\varepsilon = \varepsilon_0 S$ и суммарной активности A , вводимой в препарат. Первое достигается выбором соответствующих способов регистрации и конструкций счетника — максимальным использованием физических объемов счетчиков. Второе — путем использования препаратов, обогащенных тем или иным способом исследуемым изотопом, подготовкой препарата в виде счетного вещества (газа, сцинтиллятора). Тем не менее, одним из неперемennых условий успеха измерения концентрации природных изотопов является подавление фона в максимально возможной степени.

Фон радиометрических установок имеет различное происхождение и различные характеристики. Каждая компонента фона требует применения специальных средств и способов защиты. В связи с этим необходимо тщательно анализировать конкретные условия радиометрических измерений с учетом их целей и задач, технических и даже финансовых возможностей исследователя.

К о с м и ч е с к и й ф о н. На уровне моря основная доля космического излучения (примерно 2/3) приходится на вторичную жесткую μ -мезонную и протонную составляющую. Примерно треть излучения составляет мягкая компонента, состоящая из электронов, позитронов и гамма-квантов.

Наибольшей проникающей способностью обладают μ -мезоны, так как они практически не взаимодействуют с ядрами и теряют свою энергию только на ионизацию, а пачеаюг лишь путем распада. Удельные понизационные потери μ -мезонов в воздухе сравнительно малы, а время их жизни сравнительно велико. Поэтому существенная часть μ -мезонов достигает самых низких слоев атмосферы. Более того, μ -мезоны регистрируются глубоко под землей, под мощными слоями скальных пород.

При низкофоновых измерениях следует учитывать тот факт, что космическое излучение, а следовательно его составляющая, в суммарном фоне любой радиометрической установки претерпевает определенные изменения во времени.

Вариации интенсивности космического излучения имеют различное происхождение [78].

Вариации атмосферного происхождения вызываются естественными циклическими и случайными изменениями эффективной толщины атмосферы и изменениями в распределении плотности атмосферы в столбе воздуха над точкой наблюдения, в результате чего варьирует интенсивность поглощения и распада вторичных частиц в атмосфере. К этим вариациям относятся суточные и сезонные изменения, температурный и барометрический эффект. К другой группе относятся вариации, обусловленные явлениями, происходящими на Солнце. Среди них выделяют 11-летние, 27-дневные, аperiodические возращения интенсивности космического излучения, происходящие при солнечных вспышках.

Защита от космического излучения. Исследования показывают, что подавляющая часть ливневых частиц происходит через точку наблюдения за время 10^{-7} с, и лишь около 0.85% запаздывающих частиц характеризуются временем прохождения, равным 10^{-6} с. Учитывая это, лучшим средством подавления такого фона является схема антисовпадения, которая исключает из регистрируемой скорости счета импульсы совпадения, возникшие одновременно в рабочем и охранном счетчиках. Очевидно, время совпадения должно составлять 1 мкс.

Электронная и частично фотонная компоненты ливня эффективно могут поглощаться специальными экранами [49, 83]. Кроме того, для защиты от фотонной составляющей можно применять схемы антисовпадения, но для этого необходимо использовать охранные счетчики, высоко чувствительные к гамма-излучению.

Опыт эксплуатации низкофоновых счетных установок показывает, что наиболее оптимальным средством защиты от космического излучения является использование рабочего счетчика в кольце охранных счетчиков, обладающих 100%-ной эффективностью регистрации заряженных частиц и помещенных в свинцовый защитный блок толщиной не менее 20 см.

При разработке массивного экрана (защиты) от космического излучения следует учитывать, что в защитном материале происходит не только поглощение космических частиц, но и образование новых частиц в результате ядерных взаимодействий (каскадный ливневый процесс). Поэтому неправильно подобранная защита может не столько ослабить, сколько усилить фон.

Нейтронный фон. Взаимодействие высокоэнергетичных нейтронов, протонов, λ - и μ -мезонов с атомными ядрами материала защиты (Fe, Hg, Pb и др.) приводит к образованию большого количества (до 60 на одну единицу) нейтронов с энергией 10—20 МэВ [354].

Средний коэффициент умножения количества нейтронов в защите может достигать 10, а распределение нейтронов обычно изотропно [354]. Эффективное замедление этих нейтронов можно осуществить слоем парафина в 40 см при среднем времени термализации 200 мкс. В качестве поглотителя медленных нейтронов лучше всего использовать бор. Он имеет высокое сечение поглощения медленных нейтронов, практически не образует захватного гамма-излучения и испускает после захвата в основном рентгеновские гамма-кванты, которые эффективно поглощаются в материале защиты.

Важные результаты были получены Тонджорджи в исследовании свойств различных экранов [354]. При толщине свинцового экрана в 5 см скорость счета нейтронов лишь незначительно уменьшается, если на нем разместить парафиновую защиту толщиной 25 см. Расположение слоев в обратном порядке резко

снижает образование нейтронов в защите. Если разместить слой свинца между счетчиком и парафиновым слоем, то скорость образования нейтронов снова возрастает.

Выход нейтронов из материала экрана сильно увеличивается, если возрастает его атомный номер. Наиболее эффективными в качестве экранов оказываются материалы с малым атомным номером. Следует избегать размещения конструктивных элементов с высоким атомным номером между экраном и счетчиком.

Охранные счетчики выгоднее располагать внутри экрана (защиты), иначе часть незаряженных частиц может пройти через охранный кольцо, вызвать в экране ливень заряженных частиц и в результате фон рабочего счетчика может повыситься.

Фон гамма-излучения. Непосредственно в защитных материалах гамма-излучение возникает за счет тормозного излучения заряженных космических частиц. Радиационные потери заряженных частиц, а также интенсивность возникающего тормозного излучения пропорциональны Z^2 . Например, в полиэтилене образуется гораздо меньше тормозных гамма-квантов, чем в железе или свинце. В то же время большие размеры защиты, получающиеся при использовании более легких материалов, перехватывают большие интегральные потоки космического излучения. Поэтому рекомендуется применять легкие материалы (полиэтилен, плекс, перспекс от 3 до 17 г/см²) в сочетании с некоторым слоем свинца.

Другими источниками гамма-фона являются: 1) рентгеновское характеристическое излучение, возникающее при взаимодействии космических частиц с материалом защиты и детектора. Этот вид излучения подавляется использованием последовательных тонких экранов со сдвинутыми линиями фотопоглощения: свинец, кадмий, медь, плексиглас; 2) обратно отраженное или многократнорассеянное гамма-излучение исследуемого источника излучения или радиоактивных загрязнений. Подавление рассеянной составляющей возможно путем использования экранов с большим Z или комбинации экранов из материалов с большим Z . Некоторый положительный эффект дает размещение детектора внутри защитной камеры на возможно большем удалении от ее стенки. Но этот способ ограничен требованием минимальности размеров защиты в целом.

Радиоактивные загрязнения являются одним из серьезных источников фона, поэтому радиационной стерильности материалов счетных установок, помещений и воздуха в лабораториях, а также радиохимической чистоте реагентов в практике низкофоновых измерений уделяется серьезное внимание. Различают загрязнения искусственные и естественные. Естественные загрязнения вызваны наличием в материалах радиоактивных изотопов уран-ториевых рядов, калия-40, а также космогенного трития, углерода-14, натрия-22 и других.

Искусственные радиоактивные загрязнения связаны с развитием атомной энергетики, промышленного производства радиоактивных изотопов и со все расширяющимся их использованием в промышленности. К этой же группе можно отнести тритий, радиоуглерод, стронций, цезий и другие изотопы, возникающие при испытаниях атомных бомб.

Для создания массивных защит от космического излучения и гамма-фона строительных материалов обычно используется свинец. Стабильные изотопы свинца Pb^{206} , Pb^{207} , Pb^{208} являются конечными продуктами радиоактивного распада семейств U^{235} , U^{238} и Th^{232} . Среди промежуточных продуктов распада

ряда $U^{238} \rightarrow Pb^{206}$ имеется радиоактивный изотоп Pb^{210} (RaD $T_{1/2} = 22$ года), находящийся в равновесии с $RaE(Bi^{210})$; оба изотопа оказывают влияние на величину фона счетных установок.

Б. Гринберг и Галлик [253] провели тщательное и интересное исследование активности более 100 проб свинца различного происхождения и возраста. Пробы, датируемые от римской эпохи до 17 столетия, имели удельную активность 4 расп/мин на 1 г. тогда как активность современного свинца 90 расп/мин на 1 г. В то же время свинец, подвергшийся специальной очистке, имел активность только 1 расп/мин на 1 г. Эти авторы пришли к выводу, что наиболее предпочтителен старый (100-летний и более давний) или специально очищенный свинец.

Анализ опубликованных данных и опыт практических низкофоновых измерений показывает, что наиболее низкими радиоактивными загрязнениями обладают такие материалы, как фторопласт, полистирол, полиэтилен, плексиглас, электролитическая медь, нержавеющая сталь, бескальиное стекло, алюминий специальной очистки и некоторые другие [211].

Аппаратура для регистрации трития и радиоуглерода

Для измерения активности трития, радиоуглерода и других природных бета-изотопов используют низкофоновые установки. В установку входят: 1) счетчик бета излучения, 2) блоки электронной аппаратуры, выполняющие отбор, анализ и регистрацию импульсов, поступающие со счетчика, 3) средства защиты от постороннего фона

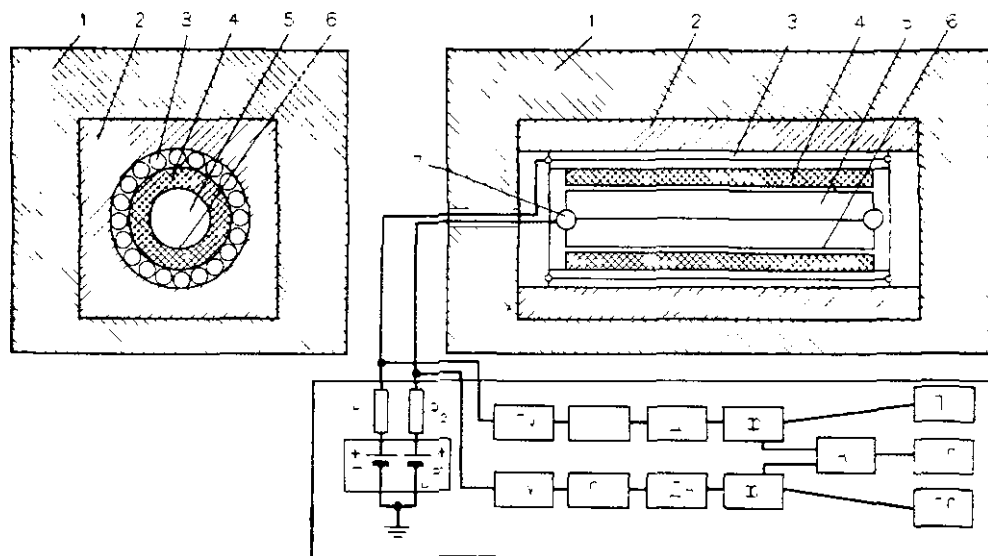


Рис 80 Принципиальная блок-схема низкофоновой установки с газоразрядным счетчиком:

1 — массивная защита из свинца или стали (10—30 см), 2 — слой парафина с борной кислотой (10 см), 3 — охранный счетчик, 4 — слой ртути (2—2,5 см), 5 — рабочий счетчик, 6 — корпус — катод рабочего счетчика 7 — нить-анод с изоляторами на вводах R_1 , R_2 — выходные сопротивления в каналах рабочего и охранный счетчиков, БП — блок питания счетчиков, высоким напряжением, ПУ — предварительный усилитель, ЛУ — линейный усилитель, ДА — дискриминатор амплитудный Ф — формирователь АС — схема антисовпадений, ПП — пересчетный прибор

Принципиальная блок-схема низкофоновой установки представлена на рис. 80. В качестве детектора для измерения природных концентраций трития и радиоуглерода используются газоразрядные или жидкостные сцинтилляционные счетчики. Обстоятельный обзор конструкций, характеристик и областей применения указанных счетчиков дан в работах [49, 83, 160, 365]. Мы ограничимся лишь обсуждением самых необходимых сведений для понимания принципов и технологии практических измерений.

Газоразрядные счетчики для регистрации радиоуглерода и трития

Принципиальная конструкция счетчика представлена на рис. 80. Счетчик выполняется в виде герметичного, чаще цилиндрического баллона, внутри которого по оси натянута металлическая нить, изолированная от корпуса и служащая анодом. Катодом служат цилиндрические стенки корпуса. На анод через нагрузочное сопротивление подается рабочее напряжение от нескольких сотен до нескольких тысяч вольт в зависимости от конструкции, размера и газового наполнения счетчика. Корпус счетчика, или катод, изготавливают из радиационно чистых, несорбирующих и хорошо отполированных материалов. Обычно это нержавеющая сталь или электролитическая медь. Для анода используют вольфрамовую проволоку диаметром порядка сотых и тысячных долей миллиметра. На рис. 80 приведена также схема подключения счетчика к регистрирующей аппаратуре. Счетный материал в виде углеродсодержащего или водородсодержащего газа вводится внутрь счетчика. Таким образом сама проба является одновременно и счетным газом. Защита рабочего счетчика от жесткой космической компоненты излучения осуществляется по методу антисовпадений, путем экранирования рабочего счетчика «ковром» охранных счетчиков (рис. 81). Конструкции рабочих счетчиков рассмотрены в работах [88, 96, 280, 365].

Низкий собственный фон, большое быстродействие и возможность амплитудной селекции импульсов предопределили широкое использование пропорциональных счетчиков для регистрации радиоуглерода и трития. В качестве охранных для подавления космической компоненты фона, чаще всего используют гейгеровские счетчики.

Режим работы счетчика зависит от его конструкции, используемого рабочего газа и специальных добавок к нему, от давления

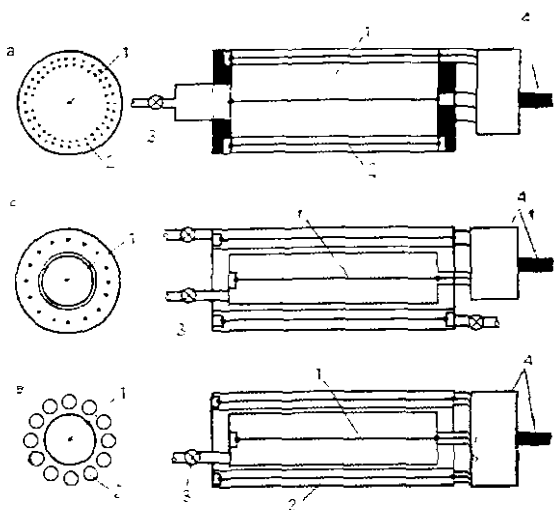


Рис. 81. Способы расположения охранных и рабочего счетчиков:

а — рабочий счетчик окружен кольцом охранных счетчиков; б — рабочий счетчик окружен кольцом охранных счетчиков, выполняемых в виде коаксиальных цилиндров с разделительной металлической мембраной, являющейся одновременно катодом рабочего счетчика и одним из катодов охранных счетчиков; в — рабочий и охранный счетчики разделены катодом в виде сетки. 1 — нить — анод; 2 — катод; 3 — кран для напуска счетного газа; 4 — предусилитель и соединительный кабель

и приложенного напряжения. Качество применяемых счетчиков определяют: эффективностью, фактором качества, рабочим объемом, видом и суммарным количеством счетного материала в объеме счетчика, рабочим давлением и напряжением, протяженностью и наклоном плато, временной стабильностью, величиной и стабильностью остаточного фона.

В применяемых счетчиках эффективность регистрации радиоуглерода и трития составляет 50—100%. Потери эффективности происходят за счет краевых эффектов, неизбежных «мертвых» объемов, а также из-за применения антисовпадений, так как на время антисовпадений счетный канал блокируется. В лучших установках эти потери не превышают 4% [231, 300]. Кроме того, эффективность счетчиков зависит от изменения внешней температуры.

Для увеличения количества счетного материала, вводимого внутрь счетчика, иногда повышают рабочее давление до 3—6 кгс/см² и более. Количество счетного материала можно увеличить за счет повышения концентрации интересующего компонента. Повышение давления требует использования весьма высоких рабочих напряжений до 10 кВ и более, что в свою очередь усложняет конструкцию счетчика и, кроме того, технологию и систему напуска счетного газа в счетчик. Синтез сложных органических газов также усложняет технологию измерений.

Временная стабильность лучших конструкций счетчиков находится на уровне 0,1—1% за несколько десятков часов. Фактор качества обычно составляет величину 10—25. На характеристики счетчиков (рабочее напряжение, протяженность, положение и наклон плато, стабильность и др.) оказывают влияние различные примеси (кислород, окислы серы, аммиак и др.), поэтому счетный газ подвергают самой тщательной очистке.

Для измерения трития авторами во ВСЕГИНГЕО собрана установка* на базе пропорционального счетчика. Цилиндрический катод счетчика выполнен из нержавеющей стали толщиной 1,5 мм, анодом служит вольфрамовая нить диаметром 12 мк. Объем счетчика 1—1,5 л. В качестве счетного газа используется ацетилен (C₂H₂) при давлении 1 кгс/см². При помощи стального счетчика емкостью 1 л при обогащении методом электролиза исходной пробы в 15 раз может быть измерена активность 30 Т. Е. В кольце антисовпадений использовано 20 счетчиков типа СИ-5Г, кроме того счетчик окружен ртутной защитой толщиной 25 мм. Вся детектирующая система размещена в свинцовом домике толщиной 20 см (226 г/см²). Фон счетчика без всякой защиты составляет 120 имп/мин, ртутный и свинцовый экраны снизили фон до 24 имп/мин (в 5 раз) и, наконец, схема антисовпадений уменьшила фон еще в 4 раза. Остаточный фон составил 6 имп/мин.

Жидкостные сцинтилляционные счетчики

В последнее время для регистрации β-излучений трития и радиоуглерода находят широкое применение жидкие сцинтилляционные счетчики [49, 83, 160].

Важнейшей характеристикой сцинтилляционного счетчика, комплексно отражающей его качество является сцинтилляционная эффективность. Чтобы добиться максимальной эффективности, необходимо: 1) согласование оптического спектра сцинтилляций со спектральной чувствительностью фотокатода

* В разработке и наладке счетной установки приняли участие Л. Н. Колесникова, В. И. Нечаев, П. В. Запруднев, А. И. Павлов.

ФЭУ. Для этого используют специальные добавки (смесители спектра), которые преобразуют коротковолновое излучение первичных сцинтилляций в излучение, соответствующее спектральной чувствительности ФЭУ; 2) использование максимально возможной частоты сцинтилляторов, так как посторонние примеси приводят к существенному тушению сцинтилляций. Очистка сцинтилляционных жидкостей достигается обычно их перегонкой.

Другой важной характеристикой сцинтилляционных счетчиков является время высвечивания, которое для жидких сцинтилляторов составляет $3-5 \times 10^{-9}$ с. что предопределяет необходимость применения быстродействующей электроники и обеспечивает возможность создания и использования эффективных схем антисовпадений.

Несмотря на то что жидкие сцинтилляторы чувствительны к посторонним примесям, при определенных условиях в сцинтиллятор можно вводить вещества, содержащие измеряемый изотоп, сохраняя при этом достаточную эффективность. Для измерения содержания трития в воде может быть применен раствор ксилола и диоксана с добавками смесителя спектра РОРОР. Иногда для измерения радиоуглерода в раствор толуола вводят $C^{14}O_2$ в 1 мл толуола, содержащих добавки РОРОР и РРО, эффективность измерения $\geq 90\%$, а при интегральном счете 100%. При этом достигался порог чувствительности, равный 10^{-7} мккюри/мл CO_2 при величине пробы 10 мл.

Наиболее рациональным способом измерения является введение измеряемого изотопа непосредственно в состав сцинтиллирующего вещества. В этом случае сцинтиллятор одновременно выполняет роль анализируемого препарата и собственно сцинтиллятора. Наибольшее применение для регистрации радиоуглерода и трития нашел бензол.

Едва ли не решающим для низкофоновых сцинтилляционных измерений радиоуглерода, и тем более трития, является подбор фотоэлектронных умножителей. ФЭУ, предназначенные для такого рода измерений, должны удовлетворять целому ряду весьма жестких требований [49, 83, 365]. Зачастую необходимо удовлетворять противоречивые условия, поэтому практическое решение всегда оказывается компромиссным и в каждом отдельном случае зависящим от цели и возможностей исследователя.

Сцинтилляционные тритий-углеродные бета-спектрометры

Для регистрации радиоуглерода и трития используют одно- и двухканальные сцинтилляционные спектрометры, причем последние наиболее распространены [116].

В одноканальной установке регистрация сцинтилляций осуществляется одним ФЭУ с последующим линейным усилением, амплитудной дискриминацией и счетом импульсов. Снижение фона собственных шумов осуществляется путем амплитудной дискриминации, поэтому возможности такого способа ограничены. Более эффективно снижаются шумы в двухканальных установках (рис. 82), где сцинтилляции регистрируются одновременно двумя фотоумножителями, а отбор импульсов от сцинтилляций производится с использованием схемы совпадений, пропускающей на выход импульсы, возникшие одновременно в обоих ФЭУ. Так как собственные шумовые импульсы двух фотоумножителей возникают независимо друг от друга и в разное время, то они достаточно эффективно исключаются от регистрируемой скорости счета.

Большинство исследователей в СССР применяют установки собственного изготовления, которые по добротности, воспроизводимости результатов,

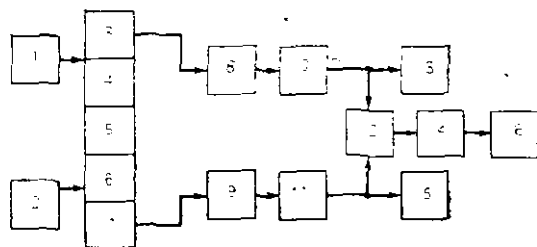


Рис. 82. Блок-схема двухканального сцинтиляционного β-спектрометра:

1, 2 — блоки питания высоким напряжением ФЭУ; 3, 7 — предусилители; 4, 6 — ФЭУ; 5 — кювета со сцинтилирующим (рабочим) веществом; 8, 9 — линейные усилители; 10, 11 — дискриминаторы; 12 — схема совпадений; 13, 14, 15 — пересчетные приборы; 16 — самописец

проведения основных радиометрических расчетов (расчет сцинтиляционной эффективности образца, вычитание фона, расчет отношений скоростей счета стандарта и образца, определение абсолютной и относительной погрешности измерения и т. д.); данные выводятся на цифropечатающее устройство; д) использование регистрации спектра амплитуд импульсов по нескольким каналам, число которых не менее трех.

На рис. 83 приведена блок-схема тритий-карбонового бета-спектрометра фирмы «Паккард». В этом приборе использован принцип «быстрых—медленных» совпадений. Сцинтиляционный датчик собран на двух ФЭУ, сигналы с которых поступают на схему совпадений с разрешающим временем 20 нс. Малое разрешающее время схемы совпадений позволяет работать в области относительно высоких собственных шумов ФЭУ. Так, регистрация трития осуществляется с эффективностью 60% (эффективность регистрации радиоуглерода 95%) при этом число импульсов на выходе схемы совпадений за счет шумов ФЭУ не превышает 1 имп/мин (охлаждение ФЭУ до $+5^{\circ}\text{C}$). Увеличение отношения сигнал/шум достигается алгебраическим сумматором импульсов с двух ФЭУ. Счет импульсов производится по трем каналам (тритиевый, радиоуглеродный и радиофосфорный). При счете одного изотопа два дополнительных канала могут быть использованы в качестве контрольных. В приборе применена стабилизация радиометрического тракта, для чего используется америциево-радиевый источник сложного спектра, который по заданной программе посылается пневмопочтой в сцинтиляционный датчик. Число отсчетов источника регистрируется встроенным сцинтиляционным кристаллом и нормализуется автоматическим изменением напряжения, подаваемого на делитель ФЭУ. Этот же источник используется для учета сцинтиляционной эффективности измеряемой пробы. Измерения на приборе полностью автоматизированы. Специальный элеватор, в который помещается одновременно 200 проб, транспортирует пробы в детектор, где они промеряются по заданной программе. Результаты измерений с основными радиометрическими расчетами записываются на перфокарту или ленту. Если по каким-либо причинам нет необходимости определять активность проб со скоростью счета, меньшей наперед заданной, в логическое устройство вводится соответствующая программа. В этом случае прибор измеряет активность пробы 30 с. Если ее скорость счета не удовлетворяет

чувствительности и некоторым другим характеристикам не уступают промышленным образцам. В наиболее совершенных промышленных вариантах этих приборов применяются*: а) охлаждение сцинтиляционного детектора для снижения уровня собственных шумов ФЭУ; б) автоматическая калибровка и подстройка радиометрического тракта; в) автоматическое измерение большого числа проб (до 400) в заданном режиме; г) использование портативных компьютеров для автоматического

* Обзор приводимых ниже сведений о тритий-карбоновых установках составлен В. И. Нечаевым.

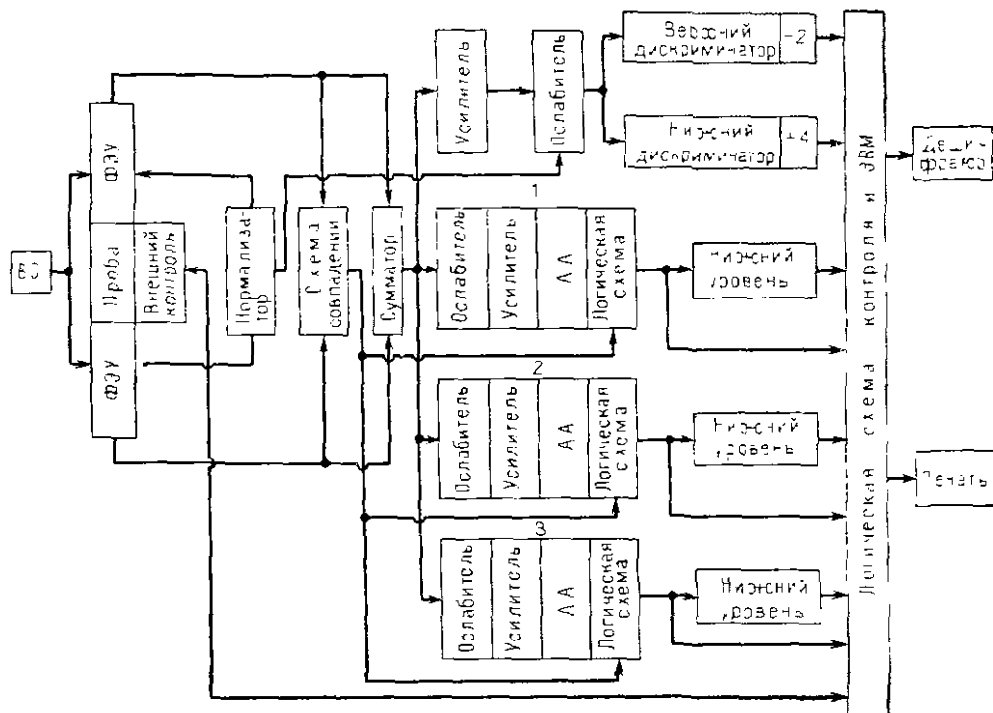


Рис. 83. Блок-схема тритий — карбонового сцинтилляционного β -спектрометра модели 3375 фирмы «Паккард»

заданным условиям, счет прекращается, и в детектор поступает следующий образец.

В приборе предусмотрены семь вариантов заранее запрограммированной обработки данных с помощью компьютера.

Для своих гидрогеологических исследований авторы располагали одноканальной и двухканальной (см. рис. 82) сцинтилляционными установками*.

В детекторе одноканальной установки применялся ФЭУ-35, с минимальным значением отношения сигнал/шум из имевшейся партии. Регистрирующая аппаратура собрана на базе серийных ядернофизических приборов с некоторыми усовершенствованиями. Предусилитель собирался по специальной схеме, обеспечивающей усиление импульсов в 50 раз в полосе частот 1—5 МГц, при стабильности коэффициента усиления не меньше 1%. Параметры установки следующие: объем образца (бензола) 6 мл. скорость счета фона 2 имп/мин, фактор качества 10,4, эффективность регистрации 25%.

Двухканальная установка, так же как и одноканальная, собрана из серийных приборов с некоторыми усовершенствованиями и с использованием низковольтных предусилителей и линейного усилителя собственной конструкции. В детекторе использованы ФЭУ-35, имеющие уровень собственных шумов 0,8 кэВ и максимальное отношение сигнал/шум. Для выбора оптимальных напряжений на ФЭУ использовано два независимых блока высокого напряже-

* Сцинтилляционные установки ВСЕГИНГЕО разработаны и изготовлены В. И. Нецаевым при участии Н. В. Пятницкого и В. И. Зятенкова под руководством В. А. Полякова.

ния типа ВС-22. В качестве интегрального и дифференциального дискриминаторов взяты приборы типа ААДО-1. Разрешающее время схемы совпадений составило 0,5 мкс. Для контрольного счета импульсов по интегральному и дифференциальному каналам применен пересчетный прибор ПП-12. Для заливки бензола использованы кварцевые кюветы, находившиеся в оптическом контакте с ФЭУ.

Датчик установки располагался в цилиндрической ртутной защите, корпус которой изготовлен из нержавеющей стали с толщиной стенок 1 мм. Толщина слоя ртути составляет 25 мм. Ртутная защита с датчиком устанавливалась в свинцовую защиту толщиной 10 см. Попытки усилить свинцовую защиту еще на 10 см для снижения фона не оправдали надежд.

Отбор и подготовка проб для измерений

Отбор проб

Проба для измерения трития отбирается в объеме 3 л из исследуемого водопиточника (скважина, родник, колодец, река и т. п.), упаковывается в полиэтиленовую посуду (фляги) и направляется в лабораторию для анализа [124]. При отборе проб должны соблюдаться меры предосторожности в отношении загрязнения образцов искусственной радиоактивностью.

Более сложным и трудоемким является отбор проб для радиоуглеродного анализа. Это связано прежде всего с необходимостью выделения углеродсодержащего компонента из больших объемов воды. В табл. 67 приведены количества воды, из которых можно получить 10 мл бензола при 100- и 70%-ном выходе при разных исходных концентрациях карбоната-иона *.

Количество воды возрастает вдвое при отборе двукратного запаса пробы на случай неудачного осуществления синтеза. Расчеты приведены для определения «предельного возраста», равного 40—45 тыс. лет. Для «современных» образцов объем пробы можно уменьшить в 5 раз.

Используют два способа концентрирования карбоната [124]: 1) экстракция углекислого газа из подкисленной пробы воды с последующим поглощением его щелочными растворами или молекулярными ситами и 2) осаждение карбона в виде нерастворимой соли непосредственно из исходной пробы. Оба

метода обладают рядом преимуществ и недостатков. В первом способе возникают трудности, связанные с герметизацией экстракционной системы, что может привести к ошибкам при определении содержания радиоуглерода. Поглощение CO_2 , выделяющегося в процессе подкисления пробы, может быть осуществлено различными способами. Применение метода термической конвекции, по-видимому, предотвращает возможность загрязнения углекислоты карбонатом воздуха и сохраняет неизменным изотопный состав газа, однако требует значительного времени (до 24 ч на одну пробу

Таблица 67

КОЛИЧЕСТВО ВОДЫ (В Л),
НЕОБХОДИМОЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
10 МЛ БЕНЗОЛА

Концентрация HCO_3^- мг/л	Выход по углероду, %	
	100	70
50	940	1350
100	420	600
150	280	400
200	210	290
300	140	200
400	105	150

* Расчеты проведены Б. В. Карасевым.

объемом 60 л) [295]. Экстракция карбоната из подкисленного раствора путем барботирования в него газа, свободного от CO_2 (например, азота), значительно упрощает операцию выделения карбоната, однако требует транспортировки баллонов с газом к месту работ и может изменять изотопный состав карбоната при неполном его поглощении щелочным раствором. Применение циркуляционной системы поглощения карбоната может привести к подосу атмосферного воздуха и загрязнению карбоната радиоуглеродом воздуха. Кроме того, для работы циркуляционного насоса необходимо иметь источник электропитания, что вызывает новые осложнения, особенно в полевых условиях.

Метод осаждения карбоната из исходного раствора применяется реже ввиду затруднений, связанных с дальнейшей обработкой значительных объемов выделившегося карбонатного осадка и возможностью загрязнения его в процессе обработки атмосферным радиоуглеродом. В осадок труднорастворимых карбонатов переходит значительное количество солей радия, поэтому необходимы операции по очистке образцов от радиоактивных эманаций и продуктов их распада. Преимуществом метода осаждения является сохранение изотопного состава углерода.

В процессе осаждения карбоната кальция (или карбонатов других щелочных металлов) из больших объемов водных проб отмечено существенное уменьшение объема выделившегося осадка в процессе коагуляции. Это обстоятельство позволяет исключить операцию фильтрования осадка в полевых условиях и более успешно применять метод осаждения карбоната кальция для выделения радиоуглерода. С целью устранения указанных недостатков и в особенности для повышения производительности процесса отбора пробы карбоната во ВСЕГИНГЕО была разработана методика ускоренного осаждения карбоната кальция из природных вод для радиоуглеродного анализа.

Осаждение производится в полиэтиленовых герметичных баках объемом 100 л (рис. 84). Исходная проба воды заливается в бак 1 через отверстие 2. Затем в раствор добавляется (в расчете на 100 л раствора) ~ 25 г CaCl_2 и 20—50 г NaOH в виде водных растворов. Растворы хлорида кальция и щелочи готовятся непосредственно перед опытом из сухих навесок CaCl_2 и NaOH растворяемых в исследуемой воде. Для очистки от возможного загрязнения радиоуглеродом хлорид кальция перед заливкой в бак подкисляется соляной кислотой ($\text{pH} \leq 2$), а в раствор щелочи добавляется некоторое количество раствора хлорида кальция и производится осаждение выпадающего осадка. Далее раствор щелочи фильтруется в бак через воронку или сливается в бак методом деаэрации. В средней части бака находится пробка 4. Раствор в баке перемешивается и отверстие 2 заворачивается крышкой со щелочным патроном 3. При $\text{pH} \geq 10$ в обрабатываемой пробе сравнительно быстро (в течение 15—60 мин) происходит коагуляция осадка и выпадение его на дно бака. Осадок сливается через резиновую трубку 5 с зажимом 6 в полиэтиленовую канистру 7.

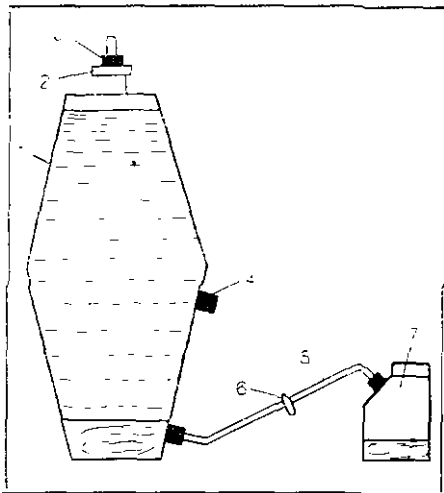


Рис. 84. Схема осаждения карбоната кальция

и затем транспортируется на базу. Сравнительно быстро он уплотняется и существенно уменьшается в объеме уже в процессе транспортировки. Выделяющийся раствор сливается с проб методом декантации, а осадок упаковывается в полиэтиленовые банки для перевозки в лабораторию.

Объем осадка, выделенного из пробы 100 л, составляет 150—500 мл. Одновременное использование нескольких баков ускоряет процесс, если требуется переработать большое количество воды (больше 100 л). Время, затрачиваемое на полевое концентрирование исходной пробы весом ~1 т, составляет 3—4 ч. Вместо баков из жестких пластических материалов для осаждения могут быть использованы эластичные складывающиеся пластиковые емкости объемом несколько сот литров. Предложенная методика была многократно испытана в полевых условиях и целиком себя оправдала, обеспечивая сравнительно быстрое получение пробы карбоната требуемой чистоты.

Отбор проб воды из открытых водоемов и водоемчиков (река, озеро, родник, самоизливающая скважина, скважина с ранее установленным насосным оборудованием) в указанных выше объемах не вызывает особых практических затруднений. Дело обстоит сложнее при опробовании гидрогеологических скважин, не оборудованных насосами. В этом случае приходится использовать существующие пробоотборники, которые за один спуско-подъем не обеспечивают отбор первичной пробы требуемого объема (100 л и более), поэтому приходится несколько раз повторять операцию отбора пробы. Перед отбором проб из скважины необходимо провести откачку до полной замены объема воды, находящегося в скважине, во избежание омоложения ее за счет контакта скважинной воды с атмосферным CO_2 .

При выделении карбоната из подземных вод необходимо обеспечить надлежащую представительность образца для данного водоносного горизонта. Для этого требуется выбрать водопункт с полной документацией. Правильно указано [124], что несколько тщательно отобранных образцов более ценны, чем десятки образцов, данные по которым ненадежны.

Важно также избежать взаимного загрязнения (смешения) вод различных горизонтов, которое может быть за счет перетоков по затрубному пространству.

Технология проходки скважин в значительной мере определяет способ опробования подземных вод на изотопный состав, особенно если такое опробование производится в процессе бурения или же сразу по его окончании.

При ударном бурении образцы воды могут отбираться: 1) путем непрерывного отбора керна и экстракции из него воды. Этот способ может быть применен для отбора проб на тритий в зоне аэрации, для радиоуглерода он мало пригоден; 2) путем оборудования фильтра и последующей откачки. Перед отбором воды скважина должна быть надежно прокачана и четко определен интервал отбора.

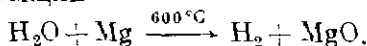
Основной помехой опробования скважины вращательного бурения является буровой раствор, поэтому скважина перед опробованием должна быть тщательно прокачана.

Наконец, пробы можно отобрать методом статического или динамического погружения зонда-пробоотборника. В этом случае отсутствует буровой раствор и место отбора фиксируется весьма надежно.

Получение носителей активности трития и радиоуглерода для газового счета

В качестве носителя активности трития используют водород, выделяемый из исследуемой пробы воды, а также ацетилен, метан, этан и другие газы. Для газового счета радиоуглерода наиболее часто применяют углекислый газ, ацетилен, реже метан, пропан, синтезируемые из карбоната, осажденного из исследуемой пробы воды. Нами для газового счета трития и отчасти радиоуглерода используется ацетилен.

Схема установки [190] для получения счетного газа этана приведена на рис. 85. Пробу воды объемом 5 мл нагревают и пары пропускают через трубку из нержавеющей стали, наполненную стружкой магния и нагретую до 600° С. Вода разлагается по реакции



Водород поглощается молекулярным ситом типа «Линде-4а», охлаждаемым жидким азотом. В это время к 10-литровым стеклянным сосудам подсоединяют емкость с этиленом (свободным от трития). Этилен очищают вымораживанием в сосудах А и В и откачкой некоонденсировавшихся примесей. Затем этилен размораживают, устанавливают в баллонах с давлением 480 мм ртутного столба и снова замораживают.

Когда вся вода прореагирует с магнием, закрывают кран 1. Водород выделяют из молекулярного сита при постепенном нагревании и напускают в реакционный сосуд до давления 420 мм, затем для изоляции сосуда с водородом закрывают кран 2.

Этилен испаряют, удалив жидкий азот. Смесь водорода и этилена превращается в этан при использовании 300 мг палладиевого катализатора, находящегося на дне 10-литрового сосуда, по реакции:

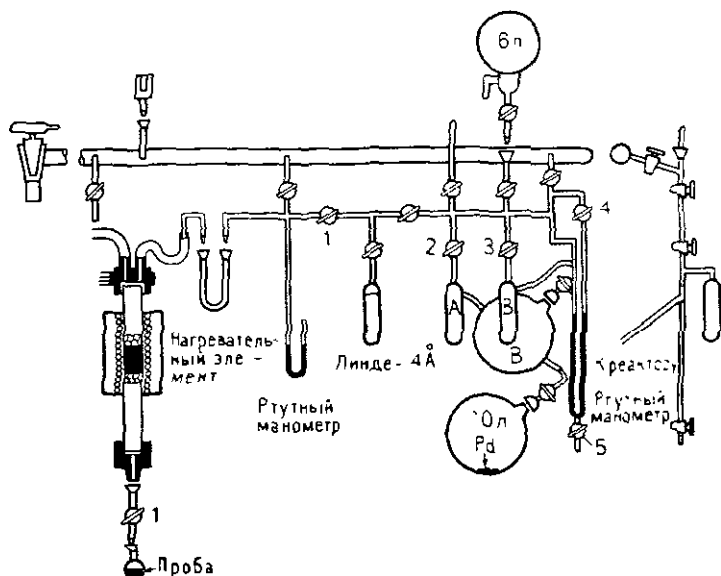
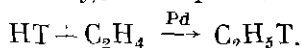


Рис. 85. Установка для получения счетного газа этана

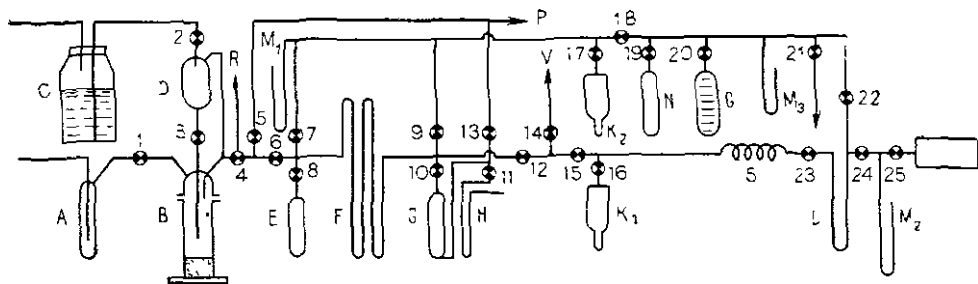
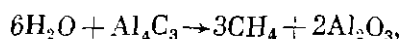


Рис. 86. Установка для получения и очистки CO_2 :

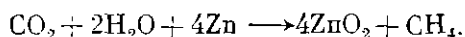
1—25 — краны. А — ловушка для паров воды и радона, охлаждаемая воздухом; В — цилиндр с раствором едкого калия; С — сосуд с лимонной кислотой; M_1 , M_2 и M_3 — ртутные манометры для давлений, соответственно 0—150, 0—150 и 1—300 см рт. ст.; Е, G и N — сосуды для конденсации CO_2 ; F — змеевик, охлаждаемый до 80°C для конденсации H_2O ; P — насос; U — диффузионный вакуумный насос K_1 и K_2 — сосуды для хранения CO_2 ; S — спираль с вакуумной смазкой для улавливания твердых частиц, Q — кварцевая трубка с окисью кальция, обогреваемая электропечью, для поглощения CO_2 ; R — патрубок от установки для сжигания образцов; D — капельная воронка, H — змеевик, охлаждаемый жидким газом, для улавливания CO_2 ; Z — трубка для вымораживания CO_2 перед пуском в счетчик; T — пропорциональный счетчик

Реакция идет в течение 30—180 мин в зависимости от того, сколько раз использовался катализатор (в конце процесса катализатор следует прогреть). Течение реакции контролируют по изменению давления. Реакция считается законченной, если вся газовая смесь сжигается при замораживании. По окончании реакции этан вымораживанием переводят в металлический сосуд для хранения.

Синтез этана можно производить, используя водород и ацетилен, полученный из одной пробы воды [30]. В этом случае производят гидратирование ацетилена с использованием никелевого катализатора. Такой способ позволяет увеличить количество трития в счетном газе в полтора раза. Ацетилен для наполнения счетчиков получают, разлагая карбид кальция исследуемой водой. После очистки газ переводят в специальные емкости, где он хранится до наполнения счетчика. В ряде случаев в качестве счетного газа используют метан который может быть получен при взаимодействии воды и карбида алюминия,



либо путем каталитической реакции с применением рутениевого катализатора



Выбор того или иного способа получения метана зависит от условий решаемой задачи и возможностей экспериментатора.

При газовом счете радиоуглерода наибольшее распространение получил углекислый газ. Это объясняется простотой его получения из исходных проб, меньшими затратами времени и реактивов, возможностью глубокой очистки от вредных примесей. Последнее обстоятельство чрезвычайно важно, так как такие электроотрицательные примеси, как SO_2 , SO_3 , NO_2 , O_2 пары HCl и H_2O , могут оказать даже в малых количествах вредное влияние на величину и стабильность коэффициента газового усиления пропорциональных счетчиков, на величину амплитуды импульсов и в конечном счете даже на эффективность регистрации радиоуглерода.

Установки (рис. 86) для получения CO_2 содержат ряд ловушек [126], где SO_2 и SO_3 поглощаются раствором KMnO_4 и серебряной проволокой при температуре 450°C , которая задерживает также пары HCl ; NO_2 восстанавливается до NO в медной печи при 600°C . NO , O_2 и N_2 удаляются вымораживанием CO_2 при 80°C . Эффективной очистки CO_2 можно достигнуть путем поглощения двуокси углерода окисью кальция при высоких температурах.

Очистка от радона осуществляется выдержкой приготовленного газа до полного распада радона, либо путем промежуточного связывания CO_2 в виде карбонатов, либо путем вымораживания CO_2 .

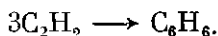
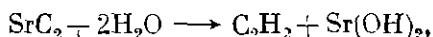
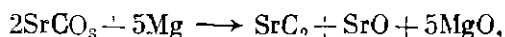
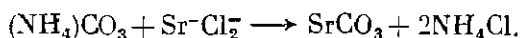
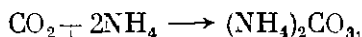
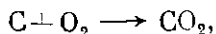
Для заполнения газоразрядных счетчиков успешно применяется ацетилен [96] и др. Его синтез более сложен, чем получение CO_2 . Но концентрация атомов углерода в нем в 2 раза больше, чем в CO_2 . Правда, при синтезе ацетилена происходит некоторое обеднение тяжелыми изотопами (в частности C^{14}). Эффект фракционирования при этом может составлять 1,5—3,5%. Поэтому он должен учитываться путем параллельных масс-спектрометрических измерений отношения $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$. Самым серьезным недостатком ацетилена является его неустойчивость под давлением, что требует соблюдения специальных мер предосторожности.

Получение носителей активности углерода и трития для сцинтилляционного счета

Некоторые органические жидкие вещества могут сцинтиллировать под действием бета-частиц и это обстоятельство оказалось решающим в развитии широко распространенного сцинтилляционного метода счета радиоуглерода и трития. Особенно интенсивно сцинтилляционный метод начал внедряться в практику, когда были преодолены трудности, возникавшие при синтезе органических жидкостей — компонент сцинтиллирующих растворов.

В качестве носителя активности углерода для радиоуглеродного датирования использовались этилбензол, метанол, этанол, ацетилен в толуоле, жидкая CO_2 в толуоле и другие вещества, которые тем или иным способом синтезировались из исходной пробы.

Существенный прогресс в области приготовления сцинтилляционных жидкостей был достигнут при синтезе бензола. Бензол (C_6H_6) имеет в своем составе по весу 92% углерода, он является хорошим компонентом для сцинтиллирующих систем и обеспечивает получение высокой эффективности счета (до 90% и более). Кроме того, скорость счета увеличивается пропорционально количеству сцинтиллятора, тогда как фон растет гораздо медленнее. Впервые высокотемпературный синтез бензола был применен М. А. Тамерсом [340] по схеме:

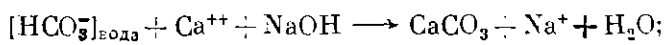


Трудным этапом при получении бензола (длительное время проведения реакции, низкий выход бензола) была реакция тримеризации ацетилена. Тримеризация проводилась в различных условиях. М. А. Тамерсом применялся способ тримеризации под действием высоких температур и давлений. Использование катализаторов Циглера позволило осуществлять тримеризацию с довольно большим выходом (около 50%). Время, затрачиваемое на один синтез, составляло несколько десятков часов.

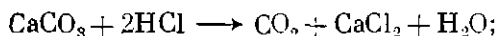
Тримеризация с использованием алюмосиликатного катализатора, активированного бором, применена американскими исследователями [175]. Позже в качестве активаторов были испытаны различные элементы: хром, молибден и наконец ванадий. Впервые ванадиевый катализатор, получивший затем наибольшее распространение, был опробован Х. А. Арслановым [3] и почти одновременно группой зарубежных ученых [175]. Он дает возможность получать бензол с выходом до 90—95% при скорости тримеризации 30—40 л/ч. Новая техника химического синтеза значительно упрощает процесс приготовления образцов для счета, поэтому сцинтилляционный метод измерения активности радиоуглерода вытесняет способы, основанные на использовании пропорциональных счетчиков.

Во ВСЕГИНГЕО применяется следующая методика получения бензола для сцинтилляционного счета из карбонатов природных вод*.

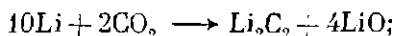
Полевое концентрирование карбонатов по реакции



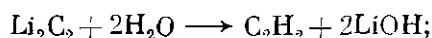
получение углекислого газа



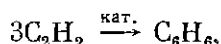
получение карбида лития



синтез ацетилена



тримеризация бензола



и, наконец, приготовление сцинтилляционного раствора.

Получение углекислого газа. Осадки карбоната кальция, полученные в полевых условиях, переносятся в колбу Вюрца 2 емкостью около 1 л (рис. 87). Карбонат разлагается соляной кислотой 1:1, которая добавляется из воронки 1. Углекислый газ, осушенный в поглотителе с P_2O_5 3, собирается в пластиковой подушке 4 емкостью 25 л. При хорошей герметизации разложение карбоната можно проводить в тех же полиэтиленовых банках, в которых поступают пробы после полевого концентрирования. В этом случае на банку навинчивается новая крышка с воронкой и отводом для сбора газа. Количество газа оценивается визуально по размерам пластиковой по-

* Разработана Б. В. Карасевым при участии В. В. Жукова и А. М. Голубковой под руководством В. А. Полякова. Описание дано Б. В. Карасевым.

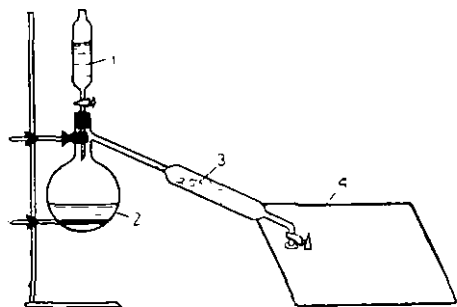


Рис. 87. Схема получения углекислого газа

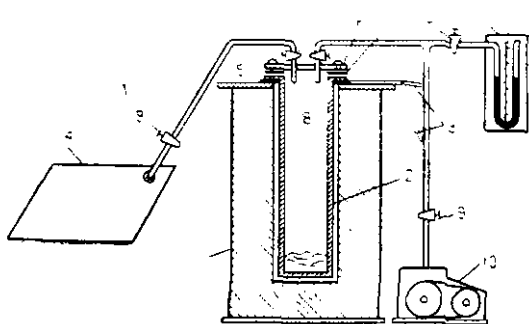


Рис. 88. Установка для синтеза карбида лития

душки. Полученный углекислый газ очищается от воздуха путем вымораживания в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Размороженный газ снова переводится в поддушку.

Получение карбида лития. Карбид лития получают из углекислого газа на установке, показанной на рис. 88. Навеска металлического лития в виде кусков $2 \times 2 \times 2$ см заряжается в реактор из нержавеющей стали 2. Реактор 2 представляет собой металлический цилиндр диаметром 75 мм и высотой 470 мм. Герметизация крышки реактора осуществляется с помощью шести болтов и медной прокладки 7, которая выдерживает значительные температуры. Выступы на крышке корпуса реактора, врезаясь в прокладку 7, обеспечивают достаточную степень герметизации. В крышку реактора 6 вварены две трубки из нержавеющей стали 8. К трубкам 8 с помощью вакуумных шлангов присоединены вакуумные краны 9. Для охлаждения крышки реактора на корпус его надевается виток полой стальной трубки 3, по которой пропускается вода. Вакуум в реакторе создается с помощью форвакуумного насоса 10 типа ВН-461М и контролируется ртутным манометром 11. Плавка производится в нагревательной печи 1 типа СПОЛ-11,6/12, обеспечивающей автоматическую регулировку температуры. После откачки всей системы с присоединенной к ней поддушкой 4, наполненной углекислым газом, реактор прогревается при 500°C с постоянной откачкой в течение 15–20 мин. Затем форвакуумный насос отключается, и реактор соединяется с поддушкой 4. Поглощение углекислого газа происходит за 10–40 мин. Полнота поглощения углекислого газа контролируется ртутным манометром 11. После поглощения практически всего углекислого газа давление в системе падает до 20–40 мм рт. ст. и после скачивания остаточных газов реактор заполняется аргоном до атмосферного давления. Дальнейшая плавка проводится при температуре 800°C в течение 45–60 мин. После окончания плавки аргон откачивается. На этой стадии карбид лития полностью очищается от возможных следов радона. Откаченный реактор вынимается из печи и охлаждается на воздухе до температуры 400°C . Охлаждение производится путем погружения реактора в сосуд с водой. Это приводит к растрескиванию плава, что облегчает его дальнейшее разложение.

Получение ацетилена. Схема получения ацетилена представлена на рис. 89. Реактор 2 с карбидом лития погружается для охлаждения в сосуд с водой 3. Разложение производится сначала дистиллированной водой (150–200 мл), а потом соляной кислотой 1 : 1. Применение соляной кислоты увеличивает скорость разложения карбида. Выделяющийся ацетилен проходит через барботеры с поглотительными растворами 4 и 5 и осушитель

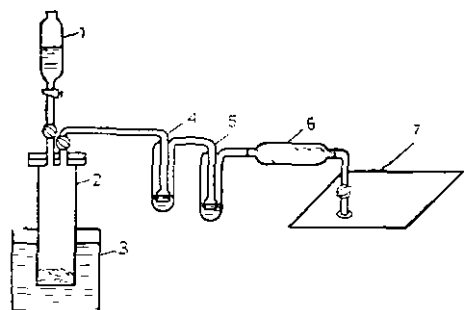


Рис. 89. Схема получения ацетиленов

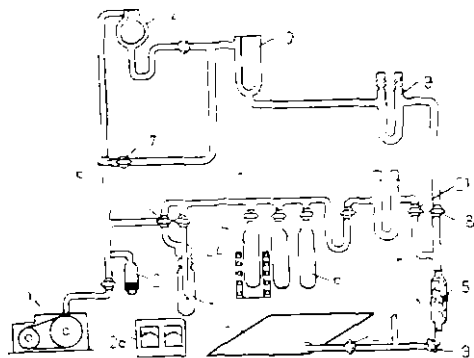


Рис. 90. Установка для получения бензола

с P_2O_5 6, затем собирается в подушке из пластика 7 с толщиной стенки 2 мм. Поглотительный раствор барботера 4 предназначен для очистки ацетилена от сероводорода, сурьмянистого и мышьяковистого водорода и состоит из $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (34,5 г.), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (10 г.), HCl (конц.) (10 мл), H_2O (100 мл). В барботере 5 раствор для очистки ацетилена от кислорода имеет KOH (14 г), Na -соль (4 г), антрихинон—сульфокислоты $Na_2S_2O_4$ (16 г), H_2O (100 мл).

Получение бензола Бензол получается из ацетилена в установке, показанной на рис. 90. В этой же установке производится очистка углекислого газа и ацетилена от воздуха и влаги. Вакуум в установке создается форвакуумным насосом 1 и контролируется термоманометром 2, соединенным с вакуумметром 28. При очистке подушка с газом 14 присоединяется к установке через осушитель с P_2O_5 15. В том случае, когда газ необходимо снова перевести в подушку 14, последовательно в очистительную цепь включается стеклянный палец 13 для вымораживания газа и кран 18. Краны 16, 17, 18 и 19 открываются и линия очистки откачивается. В ловушки 12 и 10 заливается жидкий азот. Кран 17 перекрывается, а кран 20 и капиллярный нагнетатель 11 открываются. Очищаемый газ вымораживается практически полностью на ловушке 10. Некоторое количество его дополнительно улавливается ловушкой 12. Размеры капилляра в капиллярном нагнетателе 11 позволяют откачивать 10—13 л газа за 30—40 мин. После вымораживания всего газа кран 16 перекрывается и размороженный газ снова переводится в подушку 14. Более полный перевод его в подушку достигается вымораживанием остатков газа в пальце 13.

При проведении операции получения бензола ацетилен размораживается непосредственно в один из реакторов 4, 5, 6 с алюмосиликатным катализатором. Для этого кран 27 перекрывается и открываются краны 21, 22 и один из кранов 23, 24 или 25. Подушка 14 остается подключенной к системе. Она служит демпфером, собирающим избыток размороженного ацетилена. Перед запуском ацетилена на катализатор реактор подготавливается к работе. Кран 27 и один из кранов 23, 24 или 25 открываются. На реактор надевается трубчатая печь 7 и он прогревается для удаления влаги и остаточных газов в течение ~1 ч при температуре 300—400° С. Затем кран 27 закрывается, а на реактор вместо печи надвигается стакан с холодной водой. Процесс поглощения ацетилена катализатором идет очень быстро, иногда практически с той же скоростью, что размораживание ацетилена в ловушке 10. В случае замедления процесса синтеза производится дополнительное вымораживание ацетилена и части бензола на

ловушке 3 и скачивание через ловушку 3. После окончания синтеза перекрываются краны 21 и 22 и бензол из реактора перемораживается в ловушку 3. Для этого на реактор надевается печь 7, температура поднимается до 150°C , а ловушка 3 охлаждается с помощью жидкого азота. Процесс перемораживания бензола производится при периодическом скачивании через ловушку 3 в течение 0,5 ч. Полученный бензол дополнительно перегоняется на воздухе над металлическим натрием. Выход бензола составляет примерно 80%.

Приготовление сцинтилляционного раствора. К измеренному с помощью пипетки количеству бензола приливается бензольный раствор, содержащий 40 г/л РРО и 1 г/л РОРОР в количестве 1,9 от объема полученной пробы. В этом случае в жидком сцинтилляторе концентрация РРО и РОРОР составляет 4 и 0,1 г/л соответственно. Фоновый образец бензола готовится по описанной выше методике из «мертвого» карбоната кальция, заведомо не содержащего радиоуглерода.

В качестве носителя активности трития при сцинтилляционном счете может быть использована непосредственно вода, полученная очисткой из исследуемой пробы, или бензол синтезируемый из ацетиленов.

Первый из указанных вариантов технологически наиболее прост, так как исключаются операции синтеза носителя. Очищенная от примесей вода непосредственно заливается в жидкий сцинтиллятор, обычно изготавливаемый на основе диоксана и различными добавками.

Количество воды, вводимое в сцинтиллятор, может достигать 25%, а эффективность регистрации составляет 8—30% при фоне 9—67 имп/мин. Порог чувствительности зависит от применяемой аппаратуры и достигает 100 Т. Е. Этот способ можно использовать для анализа проб с достаточно высоким содержанием трития и его применение в наиболее интересном для гидрогеологии интервале концентрации $\sim 0,1$ —10 Т. Е. без существенного предварительного обогащения невозможно.

Второй способ обеспечивает более низкий (на порядок) порог чувствительности, так как при том же объеме сцинтиллятора позволяет вводить большее количество водорода. Кроме того, идентичная технология для синтеза носителей радиоуглерода и трития дает возможность использовать одни и те же установки.

Сцинтилляционный счет имеет порог чувствительности ~ 10 Т. Е. Этого недостаточно для решения целого ряда задач гидрогеологии и гидрологии, поэтому приходится предварительно концентрировать тритий из исходных проб большого объема. Наиболее употребительным является способ обогащения трития путем электролиза водных растворов, реже используется метод термодиффузии, газовой хроматографии и дистилляции.

Электролизный способ концентрирования трития основан на различии в скоростях катодного выделения изотопов водорода. в результате чего концентрация трития в остатке жидкого электролита прогрессивно увеличивается. Практически применяют одно- и многоступенчатые электролизеры. В одноступенчатых электролизерах практически не удается получить обогащение больше 5, так как из остатка воды начинает выкристаллизовываться твердый электролит. В многоступенчатых электролизерах теоретически можно получить сколько угодно большое обогащение, но этот способ более трудоемок.

Типичная многоступенчатая электролизная ячейка описана И. Камероном и Б. Пейном [190]. Она имеет форму цилиндра из нержавеющей стали (анод), внутри которого помещается трубчатый катод из мягкой стали. Емкость электролизера 250 мл. В качестве электролита используется щелочной раствор

(1% Na_2O_2). Для предотвращения испарения воды и поддержания постоянного фактора обогащения ячейки термостатируются при температуре -5°C ($\pm 1^\circ\text{C}$). Ячейки (десять) соединяются последовательно, от источника энергии на каждую ячейку подается напряжение, равное 2,3 В при силе тока в 10 А.

В соответствии с электрохимическим эквивалентом водорода (26,6 А·ч/г) для уменьшения объема пробы от 250 мл до 14 мл (при факторе обогащения 10) требуется заряд примерно 700 А·ч. Несмотря на то что в одноступенчатых системах плотность тока в процессе электролиза возрастает, они дают хорошую воспроизводимость фактора обогащения ($\pm 2,5\%$).

Определение содержания изотопов тяжелых радиоактивных элементов

Определение содержания урана. Обычно уран в природных водах определяют люминесцентным или колориметрическим методами [52]. Люминесцентный метод основан на способности урана (VI), содержащегося в оплавке фторида натрия, люминесцировать под действием ультрафиолетового излучения. Определение концентраций урана производится сравнением интенсивности свечения перла образца и эталонных перлов при облучении в люминесцентном аналитическом приборе. Чувствительность люминесцентного метода $\sim 10^{-7}$ г урана при работе с 1 л воды.

Несколько меньше распространен колориметрический метод. Его чувствительность $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ г при работе с 1 л воды. Определение основано на свойстве уранила при взаимодействии с реагентом арсеназо I образовывать соединение, окрашивающее раствор в синий цвет с различными оттенками сиреневого в зависимости от количеств реагирующих между собой урана и арсеназо.

Наиболее чувствительным, хотя и более трудоемким методом определения содержания урана в водах является трековый. При определении содержания урана известный объем воды (капля или несколько капель) помещается на материал (обычно лавсан или слюду), регистрирующий следы осколков деления, и выпаривается до получения тонкой пленки осадка. Количество используемой для анализа воды подбирается исходя из необходимости получения осадка, толщина которого должна быть меньше пробега осколка деления. Осадок покрывают другим кусочком детектора и облучают в реакторе. После облучения подсчитывается количество треков осколков деления и с учетом геометрического фактора определяется содержание урана. Чувствительность метода $\sim 10^{-8}$ вес. %, т. е. для воды с минерализацией 1 г/л чувствительность метода $\sim 10^{-10}$ г/л.

Определение изотопного состава урана и тория в природных водах. Низкие концентрации урана и особенно тория в природных водах требуют предварительного концентрирования их из больших объемов в полевых условиях. Для выделения урана из природных вод используются методы осаждения с носителями, адсорбция на активированном угле или ионообменных смолах. Катионит КУ-2 из слабых кислотных растворов сорбирует количественно все радиоэлементы. Но этот метод мало пригоден для работы в полевых условиях, процесс сорбции длителен, для сильно минерализованных вод требуются большие навески смолы.

Наиболее простым и эффективным методом концентрирования урана в полевых условиях является адсорбция урана на активированном угле. Метод обеспечивает концентрирование 85—95% урана из слабоминерализованных растворов. Сорбционная емкость угля понижается с увеличением минерализации

и уменьшением концентрации урана в растворе. Высокая производительность обеспечивается при использовании специально разработанных концентраторов, с помощью которых за рабочий день можно обработать до 1 т воды. Описанные в работах [54, 84] концентраторы позволяют быстро и легко отделить активированный уголь от водной фазы за счет ускоренного фильтрования. Время обработки водной пробы в концентраторе объемом 40 л составляет 20—30 мин.

Наиболее удобно извлекать изотопы урана и тория в полевых условиях из природных вод методом концентрирования на гидроксиды железа. По данным Н. Г. Сыромятникова [131], при общей минерализации раствора 1—5 г/л максимальное количество урана (50—80%) осаждается в интервале pH 4,5—5,5, больший процент осаждения соответствует меньшей минерализации. Оптимальное количество железа составляет 50 мг/л. Соосаждение тория происходит количественно (60—100%) в широком интервале pH. Наблюдается заметное уменьшение соосаждения тория с увеличением минерализации. Обычно перед концентрированием в пробы воды вносят известное количество индикатора для определения радиохимического выхода. Наиболее удобным индикатором является U^{232} — альфа-излучатель с энергиями 5,261 МэВ — 32%, 5,318 МэВ — 68% и периодом полураспада 72,6 года. Через несколько месяцев после приготовления индикатора при его распаде накапливается достаточное количество $RdTh(Th^{228})$, который служит индикатором на торий. Для количественного определения следует знать степень неравновесности U^{232} и $RdTh$. В некоторых случаях для определения радиохимического выхода урана в качестве индикатора добавляется Pu^{238} (альфа-излучатель с энергиями 5,494 МэВ — 72%, 5,452 МэВ — 28% и периодом полураспада 90 лет). Однако в этом случае весь процесс радиохимического выделения должен исключать возможность разделения урана и плутония. Часто для определения радиохимического выхода тория в качестве индикатора используют $UX_1(Th^{234})$ (бета-излучатель сложного спектра с граничными энергиями 191 МэВ — 56% и 103 кэВ — 44%, периодом полураспада 24 дня).

Наиболее чувствительным и надежным методом определения изотопов урана и тория является альфа-спектрометрия. Практически все интересующие нас изотопы урана и тория являются альфа-излучателями с различными энергиями распада [кроме $UX_1(Th^{234})$]. Основное требование к препарату урана или тория для альфа-спектрометрии — малая толщина активного слоя (значительно меньше пробега альфа-частицы в веществе), только в этом случае можно надежно разделить на спектрограмме отдельные изотопы. Этому условию практически удовлетворяют лишь электролитические препараты. Поэтому процесс лабораторной радиохимической обработки проб заключается в отделении урана или тория от всех сопутствующих элементов и выделении их на полированную подложку в виде электролитического препарата.

Для альфа-спектрометрии изотопов урана и тория, выделенных из природных объектов, практическое применение нашли лишь ионизационные и полупроводниковые альфа-спектрометры (масс-спектрометрический метод громоздок, трудоемок и не обеспечивает нужной точности при определении изотопного отношения U^{234}/U^{238} , сцинтилляционные альфа-спектрометры обладают плохим разрешением, магнитные спектрометры при отличном разрешении имеют низкую эффективность регистрации).

Основными параметрами альфа-спектрометра являются энергетическое разрешение и фон. Энергетическое разрешение (ширина спектральной линии в килоэлектронвольтах на полувысоте пика) определяется статистическими флуктуациями зарядов при ионизации и шумами электронных схем спектро-

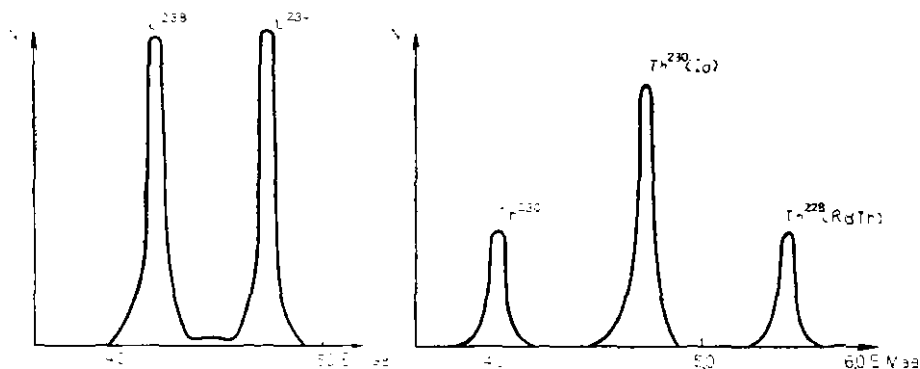


Рис. 91. Спектры альфа-частиц изотопов урана и тория

метра. В значительной степени оно определяется толщиной слоя электролитического препарата. Чем меньше энергетическое разрешение, тем лучше разделяются линии, соответствующие различным альфа-частицам спектра. Фон определяется загрязнениями материала, из которого изготовлены детекторы, альфа-активными веществами. Чем меньше фон, тем меньшую активность препарата мы сможем замерить, т. е. тем выше чувствительность определения.

В настоящее время следует отдать предпочтение ионизационным спектрометрам. При больших площадях исследуемых препаратов ($\sim 10 \text{ см}^2$) они имеют лучшее энергетическое разрешение, в этом их весьма важное преимущество. На рис. 91 приведены спектры изотопов урана и тория, характерные для ионизационного альфа-спектрометра.

Определение содержания изотопов радия эманационным методом. Изотопы радия Ra^{226} , Ra^{224} (ThX), Ra^{223} (AcX) определяют эманационным методом по их продуктам распада. Исторически эманационный метод — самый старый метод измерения активности отдельных изотопов. В практическом отношении метод разработан достаточно хорошо [7, 158]. Наиболее полно радиоактивные эманации можно выделить из жидкого раствора радия, поэтому целью радиохимической обработки является переведение радия в раствор по возможности меньшего объема для обеспечения полноты выделения накопленного из радия радона в измерительный объем детектора. Низкое содержание радия в природных водах требует предварительного его концентрирования из больших объемов воды в полевых условиях. Обычно применяют соосаждение радия с барием в карбонатной или сульфатной среде. При осаждении сульфатом радий освобождается от многих сопутствующих элементов, однако осадок сульфата бария (радия) очень мелкодисперсен, долго отстаивается (10—12 ч). Применять концентраторы с ускоренным фильтрованием в этом случае нецелесообразно, так как сульфат бария слабо задерживается обычными бумажными фильтрами, применяемыми в полевых концентраторах.

Более удобно соосаждение карбонатом. Вместе с радием практически количественно осаждается и свинец, и в частности, интересующий нас Pb^{210} . Перед осаждением проба воды подкисляется соляной кислотой до pH 2—3, затем добавляется известное весовое количество BaCl_2 и PbCl_2 для определения радиохимического выхода по радю и свинцу. Осаждение производится карбонатом натрия. Отделение раствора от осадка производится либо ускоренным фильтро-

ванием в концентраторах, либо отстаиванием в течение 1—2 ч с последующим сифонированием. Дальнейшая обработка производится в лабораторных условиях.

Определение содержания бета-активных продуктов распада естественных радиоактивных элементов. Th^{234} (UX_1), MsThI (Ra^{228}) и Pb^{210} являются бета-активными излучателями. Определение содержания Th^{234} (UX_1) проводят при измерении бета-активности электролитического препарата тория. Необходимо вводить поправки на бета-активные продукты распада RdTh , которые накапливаются на диске после выделения ториевой фракции.

Pb^{210} измеряют через две-три недели после осаждения свинца из раствора. Энергия бета-излучения Pb^{210} низка ($E_\beta = 0.017$ МэВ, поэтому его обычно определяют по продукту распада RaE ($E_\beta = 1,17$ МэВ, $T_{1/2} = 5$ дней). Эффективность регистрации определяется по специальным калибровочным кривым в зависимости от толщины препарата.

После осаждения сульфата бария (радия) из раствора осадок выдерживается в течение 20—25 дней, с тем чтобы распался ThX ($T_{1/2} = 3,64$ дня), имеющий бета-активные продукты распада, которые мешают определению MsThI . Затем измеряют бета-активность препарата. Чтобы исключить влияние бета-активности продуктов распада радона. Н. Г. Сыромятников [132] выдерживал раствор радия, свободный от радиоактивного свинца, в течение 20—25 дней (для распада ThX). Затем из раствора тщательным продуванием удаляют радон, раствор упаривают на фильтре и через 4 ч (время распада продуктов распада радона) измеряют бета-активность препарата. Метод, предложенный Н. Г. Сыромятниковым, не позволяет проводить длительных многочасовых измерений, так как из радия опять начинает накапливаться радон вместе со своими бета-активными продуктами распада.

Авторами для измерения активности препаратов пользовались: ионизационный альфа-спектрометр, серийный альфа-зманометр РАЛ-1 (при измерении по торону осуществлялся отбор парных распадов), низкофоновый сцинтилляционный бета-счетчик с тонким пластическим сцинтиллятором, окруженный кольцом гейгеровских счетчиков, включенных в схему антисовпадения с основным счетчиком. Последний имел фон 1.25 рас/мин при эффективности регистрации ($\text{UX}_1 + \text{UX}_2$) 72,5%. Величины минимально измеряемых активностей препаратов на этих установках приведены в табл. 68.

МИНИМАЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ
РАДИОЭЛЕМЕНТОВ В ПРЕПАРАТАХ,
ИЗМЕРЯЕМОЕ НА УСТАНОВКАХ ЗА ВРЕМЯ t
С ОШИБКОЙ 25%

Радиоэлементы	Содержание		Время
	рас/мин	г	
U^{238}	0,03	$4,2 \cdot 10^{-8}$	24 ч
Ra^{226}	0,08	$3,6 \cdot 10^{-14}$	24 ч
RaD	0,6	$7,0 \cdot 10^{-15}$	24 ч
Ra^{228}	0,25	—	24 ч
Ra^{224}	0,6	—	4 ч
Rn^{222}	5,0	—	20 мин
Rn^{220}	15,4	—	20 мин

Для познания законов природы современная наука привлекает все более совершенные методы исследования. Изучение закономерностей движения и эволюции природных вод в различных оболочках Земли и в гидросфере в целом на основе исследования их изотопного состава, а также изотопов космогенного и радиогенного происхождения, является новым направлением в науке о воде. В последние годы это направление активно развивается и обещает привести к интересным результатам.

На основе изложенных в работе обобщений по изучению природных изотопов воды можно рассматривать многие принципиальные вопросы гидрологии, гидрогеологии, океанологии и метеорологии с позиции единства природных вод, включая такие фундаментальные проблемы, как происхождение и эволюция гидросферы. Исследования в этом направлении, безусловно, требуют дальнейшего расширения и углубления как в теоретическом плане, так и в части накопления фактического материала.

Необходимо провести обобщение многочисленных фактических данных по распределению в природных водах изотопов других растворенных и взвешенных веществ. К ним в первую очередь следует отнести изотопный состав благородных газов (гелия, аргона, ксенона, криптона и др.), а также углерода и азота. Нуждаются в дальнейшей балансовой оценке для всей гидросферы сведения об изотопном составе тяжелых радиоактивных элементов. Эти исследования помогут сделать новый шаг на пути к дальнейшему пониманию многих природных процессов в гидросфере Земли, происходящих теперь и имевших место в прошлом.

Указатель основных терминов и определений

- Активность компонентов системы 10, 11
Альфа-спектрометрия 255
Активность растворенного вещества 11
Активность растворителя 11
Возраст воды 170, 173
Возраст осадков 175
Время пребывания 161, 166
Вторичные нейтроны 106
Газоразрядный счетчик 239
Давление пара воды 12, 13, 209
Датирование водоемов 170
Датирование по радиоуглероду 137
Денсиметрический метод 204
Динамический масс-спектрометр 206
Закон радиоактивного распада 137
Закон Рауля 12
Защита от излучения 236
Идеальный раствор 11
Изотопное отношение 22
Изотопное уравнивание 221
Изотопный анализ 205
Изотопный баланс 29
Изотопный обмен 14, 16
Изотопный сдвиг 176
Изотопный состав воды 22
Изотопы уран-ториевых рядов 147
Ионизационный альфа-спектрометр 255
Капиллярный натекатель 220
Карбонатная система 142
Кинетический изотопный эффект 17
Кислородный сдвиг 38, 94
Компенсационная схема измерения 215
Константа изотопного обмена 16, 21
Константа равновесия 14, 20
Концентрация трития 114, 115
Коэффициент активности 10
Коэффициент фракционирования 17, 20
Коэффициент заманивания 153
Критическая точка 9
Критическое давление 9
Космические лучи 103
Космический фон 235
Космогенные изотопы 5, 103
Люминесцентный метод 254
Масс-спектрометр 206
Масс-спектрометрический метод 206
Международные стандарты 227, 230
Метод неравновесного урана 175
Нейтронный фон 236
Неравновесный уран 170
Обменный природный резервуар 111, 139
Относительная погрешность измерения 233
Относительное содержание дейтерия 23
Относительное содержание кислорода 23
Период полураспада 137
Плотностной метод 204
Плотность воды 204
Получение ацетиленов 251
Поплавковый способ 204
Природные изотопы 5
Пропорциональный счетчик 239
Прямая Крейга 28
Рабочий эталон 227, 229
Равновесное количество космогенных изотопов 109
Радиоактивное загрязнение 237
Радиоактивный углерод 131
Радиоактивное равновесие 155
Радиогенные изотопы 5, 147
Распределение Гаусса 232
Распределение космогенных изотопов 111
Распределение Пуассона 232
Распространенность изотопов 104, 147
Реальный газ 11
Синтез бензола 252
Синтез карбида лития 251
Синтез носителя активности 247
Система напуска 213, 218
Система разложения воды 213, 218
Скорость образования космогенных изотопов 109

Скорость распада космогенных изотопов 111
Среднеквадратичная погрешность измерения 233

Стандарт океанической воды 22

Статистический масс-спектрометр 206

Сцинтилляционный бета-спектрометр 241

Сцинтилляционный раствор 253

Сцинтилляционный счетчик 240

Термодинамический изотопный эффект 17

Точность измерения 234

Треки осколков деления 180

Третьевая единица 114

Тройная точка 9

Удельная активность 234

Уравнение Релея 26

Урановый реактор 219

Фазовое превращение 8

Фазовое равновесие 8

Фазовое состояние 9

Фактор качества 234

Фон гамма-излучения 237

Фон радиометрических измерений 232

Фотонейтронный метод 205

Фракционирование (разделение) изотопов
9, 14, 21

Широтный эффект 105

Энергия ядерной частицы 103, 104

Эманионный метод 256

Эффективность регистрации 234

Ядерная реакция 106

1. Абсолютная геохронология кайнозойских отложений. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1967, № 1, с. 11—20. Авт.: В. В. Чердынцев, Г. И. Кислицына и др.
2. Андреев П. Ф., Рогозина Э. М., Рогозин Ю. М. Экстракция урана из горной породы под влиянием ультразвука — «Журн. физ. химии», 1960, т. 34, № 11, с. 2429—2430.
3. Арсланов Х. А., Громова Л. И. Авторское свидетельство № 213819, 1968.
4. Артемьев В. В. Определение фона при измерении активности порядка 10^{-10} — 10^{-11} кюри — «Атомная энергия». 1962. т. 13, вып. 5, с. 479—480.
5. Бабинец А. Е., Ветштейн В. Е. Результаты изучения содержания O^{18} в некоторых генетических разновидностях природных вод — В кн.: Проблемы гидрогеологии и инженерного грунтоведения. Киев, 1967, с. 11—21.
6. Бабинец А. Е., Лугова Г. П., Марус В. И. Про ізотопний склад кісно підземних вод Українських Карпат. — «Доповіді АН УРСР», 1971, № 7, с. 579—581.
7. Баранов В. И., Радиометрия. М., Изд-во АН СССР, 1955, 328 с.
8. Баранов В. И., Христианов В. К., Карасев Б. В. Фотонейтронный метод определения концентраций дейтерия в природной воде. — «Докл. АН СССР», 1959, т. 129, № 5, с. 13—18.
9. Батурич Г. Н., Коченов А. В., Ковалева С. А. Некоторые особенности распределения урана в водах Черного моря. — «Докл. АН СССР», 1966, т. 166, № 3, с. 698—700.
10. Батурич Г. Н. К вопросу о геохимии урана в Балтийском море. — «Геохимия», 1968, № 3, с. 377—381.
11. Батурич Г. Н., Коченов А. В. Миграция урана в реках и время его пребывания в водах мирового океана, морей и озер. — «Геохимия», 1969, № 6, с. 715—723.
12. Батурич Г. Н. Соотношение форм миграции урана в водах некоторых рек СССР — «Докл. АН СССР», 1968, т. 178, № 3, с. 698—701.
13. Берзина И. Г. Использование следов от осколков деления тяжелых радиоэлементов в веществах для решения практических задач. — В кн.: Состояние и перспективы ядерно-геофизических методов поисков и разведки полезных ископаемых. М., 1969, с. 298—322.
14. Борщевский Ю. А., Христианов В. К. Изотопный состав кристаллизационной воды соляных минералов. — «Геохимия», 1965 № 7, с. 844—850.
15. Боуэн Р. Палеотемпературный анализ. Л., «Недра», 1969, 207 с.
16. Брезгунов В. С., Власова Л. С., Сойфер В. Н. Дейтерий в нефтях и водах нефтяных месторождений. — В кн.: Вопросы изотопной геологии. М., 1966, с. 24—28.
17. Брезгунов В. С., Власова Л. С., Сойфер В. Н. Изучение изотопного состава поверхностных и подземных вод фотоионным методом. — В кн.: Проблема геохимических поисков нефтяных и газовых месторождений и вопросы ядерной геологии. М., 1968, с. 305—324.
18. Бродский А. И., Гольденфельд И. В., Грагеров И. П. Изотопный анализ кислорода в воде персульфатным методом. — «Журн. анал. химии», 1962, т. 27, вып. 7, с. 893—895.
19. Бродский А. И. Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1957, 595 с.
20. Бродский А. И., Радченко Н. И., Смоленская Б. Л. Изотопный состав арктических вод. — «Журн. физ. химии», 1939, т. 13, вып. 10, с. 1494—1501.
21. Бюллетень Международного Агентства по атомной энергии. Вена, 1973, № 4, с. 10—16.
22. Вероятные причины эволюции изотопного состава кислорода внешних оболочек Земли — В кн.: Труды первого Международного геохимического конгресса. Т. 4. Осадочные породы. М., 1973, с. 173—184. Авт.: А. М. Мигдисов, Е. И. Донцова и др.
23. Вернадский В. И., Виноградов А. П., Тейс Р. В. Определение изотопного состава вод метаморфических пород и минералов. — «Докл. АН СССР», 1941, т. 31, № 6, с. 574—577.
24. Ветштейн В. Е. Быстрый масс-спектрометрический метод определения вариаций содержания O^{18} в природных водах. — «Доповіді АН УРСР», 1966, № 9. с. 1180—1181.

25. Ветштейн В. Е., Горбушина Л. В., Малюк Г. В. Изучение условий формирования мацестинских минеральных источников с помощью изотопных методов. — В кн.: Тезисы докл. третьего Всесоюз. симп. по применению стабильных изотопов в геохимии. М., 1970, с. 80.

26. Ветштейн В. Е., Гудало Л. К., Малюк Г. А. Закономерности распределения кислорода-18 в подземных водах нефтегазоносных районов Днепровско-Донецкой впадины. — В кн.: Тезисы докл. третьего Всесоюз. симп. по применению стабильных изотопов в геохимии. М., 1970, с. 79.

27. Ветштейн В. Е., Малюк Г. А., Лапшин Ф. В. Изотопный склад кську и водню мінеральних вод Українських Карпат як критерій їх генезису — «Доповіди АН УРСР», 1972, Б., № 12, с. 1062—1066.

28. Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967, 215 с.

29. Виноградов А. П. Высокотемпературные протопланетные процессы. — «Геохимия», 1971, № 11, с. 1283—1296.

30. Виноградов А. П., Девирц А. Л., Добкина Э. И. Современное содержание тория в природных водах. — «Геохимия», 1968, № 10, с. 1147—1162.

31. Виноградов А. П. Образование океана. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1967, № 4, с. 3—9.

32. Влияние радиоактивности радиоактивных осадков на изотопный состав урана озера Иссык-Куль в связи с определением его возраста. — «Геохимия». 1973, № 5, с. 787—790. Авт.: Ф. А. Алексеев и др.

33. В міст дейтерію та кську-18 у підземних розсолах нафтових родовищ Прип'ятьського прогину. — «Доповіди АН УРСР». 1973, № 1, с. 26—29. Авт.: Г. А. Малюк и др.

34. Войткевич Г. В. Проблемы радиогеологии. М., Госгеолтехиздат, 1961, 351 с.

35. Галаховская Т. В. Распределение бора, лития, стронция и брома в процессе испарения морской воды. — В кн.: Физико-химические последования солей и рассолов. М., 1967, с. 84—107.

36. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М., «Недра», 1968, 224 с.

37. Галимов Э. М., Гриненко В. А., Устинов В. И. О выборе параметров системы напуска прецизионного масс-спектрометра. — «ПТЭ», 1965, № 3, с. 159—163.

38. Гамилетон Е. И. Прикладная геохронология. М., «Недра», 1968, 125 с.

39. Геохимический баланс радиоактивных элементов в бассейне Черного и Азовского морей. I. Баланс урана. — «Радиохимия», 1966, т. 8, вып. 4, с. 469—476. Авт.: Л. С. Николаев, К. Ф. Лазарев, О. П. Коридр.

40. Глестон С., Лейдлер К., Эйрнг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Кинетика химических реакций, вязкость, диффузия и электрохимические явления. М., Изд-во иностр. лит., 1948, 584 с.

41. Годиев И. Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М., Гостехиздат, 1956, 419 с.

42. Гольданский В. И., Купенко А. В., Подгоревский М. И. Статистика отсчетов при регистрации ядерных частиц. М., Физматгиз, 1959, 411 с.

43. Горбушина Л. В., Грацинский В. Г., Тиминский В. Г. Опыт применения ультразвука для пзвлечения торона и актинона из растворов. — «Радио-химия», 1968, т. 10, вып. 4, с. 495—496.

44. Горбушина Л. В., Салмеекова Н. А., Тиминский В. Г. Возраст и пропорции смещения минеральных вод Ташкентского артезианского бассейна. — «Изв. высш. уч. завед. Сер. геология и разведка», 1967, № 2, с. 92—95.

45. Горбушина Л. В., Тиминский В. Г., Спирidonов А. И. К вопросу о механизме образования радиогидрогеологических аномалий в сейсмоактивном районе и их значение при прогнозировании землетрясений. — «Советская геология», 1972, № 1, с. 153—156.

46. Грацинский В. Г., Горбушина Л. В., Тиминский В. Г. О выделении радиоактивных газов под действием ультразвука. — «Изв. АН СССР. Сер. Физика земли», 1967, № 10, с. 91—94.

47. Гриненко В. А., Галимов Э. М. Геохимия изотопов углерода в коре выветривания известняков. — В кн.: Проблемы геохимии. М., 1965, с. 286—297.

48. Девирц А. Л. Радиоуглерод в атмосфере Земли в период Тунгусской катастрофы и в прошлом. — В кн.: Астрофизические явления и радиоуглерод. Тбилиси, 1969, с. 21—25.

49. Дементьев В. А. Измерение малых активностей радиоактивных препаратов. М., Атомиздат, 1967, 140 с.

50. Дементьев В. С., Сыромятников Н. Г. О форме нахождения изотопов тория в грунтовых водах. — «Геохимия», 1965, № 2, с. 211—268.

51. Дейтерий и кислород-18 в подземных водах (масс-спектрометрические исследования). М., «Недра», 1973, 144 с. Авт.: Ю. Б. Селецкий, В. А. Поляков, А. В. Якубовский, Н. В. Исаев.

52. Добролюбская Т. С. Люминесцентные методы определения урана. М., «Наука», 1968, 95 с.

53. Древинг В. П., Калашников Я. А. Правило фаз с изложением основ термодинамики. М., 1964, 455 с. (МГУ).

54. Ежова М. П., Рупцов В. М. Полевой полиэтиленовый концентратор. — «Разведка и охрана недр», 1973, № 10, с. 58—59.

55. Завельский Ф. С. Еще одно уточнение радиоуглеродного метода. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 180, № 5, с. 1189—1192.

56. Зайцев И. К. Гидрохимическая и гидротермическая зональность артезианских областей СССР в связи с критикой гипотезы подземного испарения. — В кн.: Материалы пятого совещания по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. Иркутск — Тюмень, 1967, с. 39—40.

57. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Изд. 2-е. М., «Химия», 1966, 575 с.

58. Изотопный анализ природных вод на специальном дейтериевом масс-спектрометре Д-1 с двухкавалной металлической системой напуска. — В кн.: Тезисы докл. III симпозиума по применению стабильных изотопов в геохимии. М., 1970, с. 104—105. Авт.: В. А. Поляков, А. В. Якубовский, Н. В. Исаев и др.

59. Изотопный состав кислорода и водорода сульфидных вод Сочи — Адлеровского артезианского бассейна. — «Геохимия», 1972, № 9, с. 1102—1106. Авт.: Л. В. Горбушина, В. Е. Ветштейн и др.

60. Изотопный состав Н, О, С, Ar, Ne термальных вод и газов Курило-Камчатской вулканической области как показатель их формирования. — «Геохимия», 1973, № 2, с. 180—189. Авт.: Е. А. Басков, В. Е. Ветштейн, и др.

61. Изотопный состав кислорода и водорода подземных вод Днепровско-Донецкой впадины как показатель их происхождения. — В кн.: Галогенные формации Украины и связанные с ними полезные ископаемые. Киев, 1971, с. 219—220. Авт.: Л. К. Гуцало и др.

62. Изучение тяжелых изотопов водорода и кислорода для установления генезиса и динамики подземных вод артезианских бассейнов (на примере Бухаро-Каршинского бассейнов). В кн.: Гидрогеология и инженерная геология аридной зоны СССР. М., 1972, с. 8—12. Авт.: Р. Н. Танеев, А. Н. Султанходжаев и др.

63. Ингерсон И. Нерадиогенные изотопы в геологии. — В кн.: Изотопы в геологии. М., Изд-во иностр. лит., 1954, с. 7—131.

64. Ионный возраст и условия формирования эффузивных пород. — «Геохимия», 1969, № 7, с. 829—834. Авт.: В. М. Рупцов, В. В. Чердынцев и др.

65. Использование рабочего эталона ВСЕГИНГЕО при масс-спектрометрическом анализе природных вод на содержание в них дейтерия и кислорода-18. — В кн.: Новое в гидрогеологии и инженерной геологии. М., 1972, № 13, с. 10—12. Авт.: А. В. Якубовский, Н. В. Исаев, В. А. Поляков, Ю. Б. Селецкий.

66. Каждаи А. В., Бойцов В. Е., Зянин Д. Ф. Геология и методы поисков урановых месторождений. М., «Недра», 1971, 192 с.

67. Кароль И. Л., Малахов С. Г. Применение естественных радиоактивных изотопов в атмосфере для метеорологических исследований. — В кн.: Вопросы ядерной метеорологии. М., 1962, с. 5—42.

68. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.—Л., Госхимиздат, 1953, 612 с.

69. Киршенбаум И. Тяжелая вода. Физические свойства и методы анализа. М., Изд-во иностр. лит. 1953, 438 с.

70. Кпттель 4., Найт У., Рудерман М. Курс физики. Т. 1. Механика (пер. с англ.). М., «Наука», 1971, 480 с.

71. Клейн Л. С. Археология спорит с физикой. — «Природа», 1966, № 2, с. 51—62. № 3, с. 94—107.

72. Концентрация изотопов тория в водах Черного моря. — «Докл. АН СССР», 1959, т. 129, № 4, с. 919—921. Авт.: И. Е. Старик и др.

73. Концентрация радия в водах Черного моря. — «Докл. АН СССР» 1960, т. 132, вып. 5, с. 1171—1172. Авт.: С. М. Гращенко и др.

74. Концентрация урана в водах Черного моря. — «Докл. АН СССР», 1960, т. 132, № 6, с. 1411—1412. Авт.: Д. С. Николоаев и др.

75. Коченов А. В., Батурич П. Н. Распределение урана в осадках Аральского моря. — «Океанология», 1967, т. 7, вып. 4, с. 623—627.

76. Кузнецов Ю. В., Елизарова А. Н., Френклин М. С. Исследование механизма осаждения Ra^{226} и Th^{230} из океанических вод. — «Радиохимия», 1966, т. 8, вып. 4, с. 459—468.
77. Кузнецов Ю. В. О формах нахождения урана и тория в океане. — «Геохимия», 1962, № 2, с. 177—184.
78. Кузьмин А. И. Вариации космических лучей и солнечная активность. М., «Наука», 1968, 158 с.
79. Купцов В. М., Чердынцев В. В. Продукты распада урана и тория в активном вулканизме СССР. — «Геохимия», 1969, № 6, с. 643—658.
80. Купцов В. М., Чердынцев В. В. Родон и торон в фумарольных газах. — «Докл. АН СССР», 1968, № 2, с. 436—438.
81. Купцов В. М., Чердынцев В. В., Зверев В. Л. Радиоизотопы в водах неовулканических районов Кавказа. — «Геохимия», 1969, № 9, с. 1153—1155.
82. Ларпонов В. В. Ядерная геология и геофизика. М., Гостехиздат, 1963, 351 с.
83. Ломоносов И. С., Сошин Л. Д. Измерение трития. М., Атомиздат, 1968, 108 с.
84. Росляков В. С., Ежова М. П. Концентрирование урана из водных проб большого объема непосредственно у водосточника. — «Радиохимия», 1966, т. 8, вып. 3, с. 360—362.
85. Масс-спектрометрический метод измерения дейтерия и его использование в качестве природного индикатора для изучения генезиса подземных вод. — В кн.: Ядерная геофизика М., 1972, с. 229—237. Авт.: В. А. Поляков, А. В. Якубовский, Ю. Б. Селецкий, Н. В. Исаев.
86. Масс-спектрометр для прецизионного изотопного анализа водорода. — «ПТЭ», 1971, № 2, с. 182. Авт.: И. В. Абашидзе и др.
87. Матуш Л., Опауски И. Определение отношения Д/Н на масс-спектрометре МИ-1305 при помощи модулированного ускоряющего напряжения. — «ПТЭ», 1970, № 5, с. 241—242.
88. Методика и аппаратура для определения радиоактивного углерода пропорциональными и свинциллионными детекторами. — «Труды ВНИИЯГ», 1968, вып. 4, с. 340—352. Авт.: В. Г. Онуфриев и др.
89. Мюни А. С. Прогноз погоды как задача физики. М., «Наука», 1969, 184 с.
90. Нелено Б. А. Ядерная гидрофизика. М., Атомиздат, 1970, 224 с.
91. Неравновесный уран в карбонатных отложениях и определение их возраста. — «Геохимия», 1966, № 2, с. 1939—1946. Авт.: В. В. Чердынцев и др.
92. Неравновесный уран в подземных водах Прикаспийского артезианского бассейна. — «Узб. геол. журнал», 1970, № 3, с. 75—77. Авт.: А. Н. Султанходжиев и др.
93. Николаев Д. С., Лазарев К. Ф., Граченко С. М. Концентрация изотопов тория в водах Азовского моря — «Докл. АН СССР», 1961, т. 138, № 3, с. 674—676.
94. Ниф Г., Боттер Р. Масс-спектрометрический анализ простых соединений водорода. — В кн.: Успехи масс-спектрометрии. М., 1963, с. 504—513.
95. Новые данные о содержании кислорода-18 в некоторых вулканических термальных и минеральных водах Курильских островов, Камчатки и Забайкалья. — «Советская геология», 1971, № 9, с. 98—108. Авт.: В. Е. Ветштейн и др.
96. Определение абсолютного возраста по C^{14} при помощи пропорционального счетчика. М., 1961, 59 с. (АН СССР) Авт.: А. П. Виноградов, А. Л. Девир и др.
97. Определение возраста вод Ташкентского артезианского бассейна. — В кн.: Вопросы изотопной геологии. М., № 3, 1966, с. 40—45. Авт.: Ф. А. Алексеев и др.
98. Основные черты геохимии урана. Под ред. акад. А. П. Виноградова. М., 1963, 352 с. (АН СССР).
99. Пинус Г. В., Донцева Е. И. Изотопные отношения кислорода олигика ультраосновных пород различного генезиса. — «Геология и геофизика СО АН СССР», 1971, № 12, с. 3—8.
100. Пирсон Д. Х., Кембрей Р. С., Спайсер Г. С. Свиней-210 и полоний-210 в атмосфере. — В кн.: Исследования по ядерной метеорологии и химии атмосферы. Л., 1969, с. 44—52.
101. Поведение изотопов урана и тория в системе кристаллические породы — поверхностные воды в условиях холодного гумидного климата. — «Геохимия», 1973, № 10, с. 1522—1528. Авт.: Н. А. Титаева и др.
102. Полдеваарт А. Химия земной коры. — В кн.: Земная кора. М., 1957, с. 130—157.
103. Полпванова А. И. Об изотопном составе подземных рассолов как показателе их происхождения. — «Геохимия», 1970, № 7, с. 829—837.

104. Поляков В. А., Седецкий Ю. Б. Экспериментальные исследования дейтерия при испарении морской воды. — В кн.: Тезисы докл. четвертого Всесоюзного симпозиума по геохимии стабильных изотопов. М., 1972, с. 104—105.
105. Рабинович И. Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М., «Наука», 1968, 308 с.
106. Радиоактивность океанических взвесей. 2. Уран в океанических взвесах. — «Радиохимия», 1967, т. 9, вып. 4, с. 498—497. Авт.: Ю. А. Кузнецов и др.
107. Радионуклидные методы исследования в инженерной геологии и гидрогеологии. М., «Атомиздат», 1968, 304 с. Авт.: В. И. Ферроносский и др.
108. Радионуклиды и протактиниевый возраст неовулканических пород Кавказа. — «Геохимия», 1968, № 1, с. 77—85. Авт.: В. В. Чернышев, В. М. Купцов и др.
109. Радиохимический баланс радиоактивных элементов в бассейне Черного и Азовского морей. 2. Баланс изотопов тория. — «Радиохимия», 1969, т. 11, вып. 6, с. 688—698. Авт.: Д. С. Николаев и др.
110. Ранкама К. Изотопы в геологии. М. Иностран. лит., 1956, 464 с.
111. Распределение радиоэлементов в осадках Черного моря. — «Докл. АН СССР», 1959, т. 129, № 5, с. 1142—1145. Авт.: И. Е. Старик и др.
112. Романов В. В., Соколов В. Н. Аппаратура и методика измерения природного трития. — В кн.: Ядерная геофизика. М., 1962, с. 202—210.
113. Романов В. В. Тритий в грунтовых водах. — В кн.: Ядерно-геофизические, геохимические и изотопные методы в геологии. М., 1968, с. 329—341.
114. Романов А. Б., Ярошевский А. А. Химическое строение земной коры. — «Геохимия», 1967, № 11, с. 1285—1309.
115. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957, 182 с.
116. Семенов А. А. Стабилизация параметров спитилизационной установки для счета естественного радиоуглерода. — В кн.: Астрофизические явления и радиоуглерод. Тбилиси, 1969, с. 75—81.
117. Серебряный Л. Р. Применение радиоуглеродного метода в четвертичной геологии. М., «Наука», 1965, 271 с.
118. Сердюкова А. С., Капитонов Ю. Т. Изотопы радона и короткоживущие продукты их распада в природе. М., Атомиздат, 1969, 312 с.
119. Смирнов С. И. Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. М., «Недра», 1971, 215 с.
120. Содержание кислорода-18 в рассолах Сибирской платформы. — В кн.: Очерки по гидрогеологии Сибири. Новосибирск, 1973, с. 86—92. Авт.: Е. В. Пиннекер и др.
121. Содержание протактиния и изотопов тория в океанических водах. — «Радиохимия», 1966, т. 8, вып. 4, с. 455—458. Авт.: Ю. А. Кузнецов и др.
122. Соколов В. Н., Брезгунов В. С., Власова Л. С. Роль стабильных изотопов водорода в изучении геологических процессов. — «Геохимия», 1967, № 5, с. 599—606.
123. Спирidonov А. И., Тиминский В. Г. Об изменении изотопного отношения U^{234}/U^{238} в подземных водах. — «Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли», 1971, № 3, с. 91—93.
124. Справочное руководство по применению ядерных методов в гидрогеологии и гидрогеологии. Под ред. В. И. Ферроносского. М., «Недра», 1971, 256 с.
125. Станкевич Е. Ф. О гипотезе подземного испарения. — «Советская геология», 1968, № 5, с. 90—96.
126. Старик И. Е., Арсланов Х. А., Клевер И. К. Улучшенная методика химической подготовки образцов для датирования по радиоуглероду спитилизационным методом. — «Радиохимия», 1963, т. 5, вып. 2, с. 198—205.
127. Старик И. Е., Колядин Л. Б. Об условиях существования урана в океанической воде. — «Геохимия», 1957, № 3, с. 204—213.
128. Старик И. Е., Меликова О. С. Эманулирующая способность минералов. — «Труды Радиевого ин-та им. В. Г. Хлопина», 1957, т. 5, вып. 2, с. 184—202.
129. Старик И. Е. Ядерная геохронология. М.—Л., 1961, 630 с. (АН СССР).
130. Стыров Б. И., Шпиркаускайте И. К., Купцов В. М. Высотные распределения U^{238} , Th^{232} и Pu^{239} в атмосферных выпадениях. — «Атомная энергия», 1970, т. 29, вып. 2, с. 135—136.
131. Сыромятников Н. Г. Миграция изотопов урана, тория и радия и интерпретация радиоактивных аномалий. Алма-Ата, 1961, 79 с. (Изд. АН КазССР).
132. Сыромятников Н. Г., Мукашев Ф. А., Каляпинская А. А. Определение $MsThI$ методом измерения бета-излучения $MsThII$ в препарате радия, очищенном от посторонних элементов. — «Радиохимия», 1963, т. 5, вып. 3, с. 360—365.

133. Таблица взаимосравнения стандартов СМОВ, NBS-1, NBS-1A и SLAP между лабораториями разных стран. (Сообщение МАГАТЭ). Вена, 1974, 2 с.
134. Тейс Р. В., Найдия Д. П. Палеотермометрия и изотопный состав карбонатов органических карбонатов. М., «Наука», 1973, 254 с.
135. Тптаева Н. А. К вопросу о возможности определения абсолютного возраста органических осадков ионным методом. — «Геохимия», 1966, № 10, с. 1183—1192.
136. Токарев А. Н., Щербаков А. В. Радиогидрогеология. М., Госгеолтехиздат, 1956, 263 с.
137. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология. М., Атомиздат, 1960, 224 с. Авт.: Г. Е. Каплан и др.
138. Тымнынский В. Г., Султанходжаев А. Н., Розанова И. М. К оценке палеогидрогеологических условий Приташкентского артезианского бассейна. — «Узб. геол. журнал», 1966, № 3, с. 64—68.
139. Успенский В. А. Баланс углерода в биосфере в связи с вопросом о распределении углерода в земной коре. Л., Гостехиздат, 1956, 101 с.
140. Устинов В. И., Гриненко В. А. Прецизионный масс-спектрометрический метод определения изотопного состава серы. М., «Наука», 1965, 96 с.
141. Ферронский В. И., Якубовский А. В., Исаев Н. В. Сравнение основных отечественных и зарубежных стандартов, используемых при масс-спектрометрических анализах изотопов водорода и кислорода. — В кн.: Тезисы докл. на 4-ом Всесоюзном симпозиуме по геохимии стабильных изотопов. М., 1972, с. 134—135.
142. Хайд Э., Перлман И., Сибург Г. Изотопы тория, протактиния и урана. Пер. с англ. Под ред. Г. Н. Флерова. М., Атомиздат, 1969, 264 с.
143. Христьянов В. К., Корчуганов Б. Н. О содержании радона в водах верхней Волги. — «Геохимия», 1971, № 4, с. 492—496.
144. Чалов П. И. Датирование по неравновесному урану. Фрунзе, «Илим», 1968, 110 с.
145. Чалов П. И. Изотопное отношение U^{234}/U^{238} в некоторых вторичных минералах. — «Геохимия», 1959, № 2, с. 165—170.
146. Чалов П. И., Меркулова К. И. Сравнительная скорость окисления атомов U^{234} и U^{238} в некоторых минералах. — «Докл. АН СССР», 1966, т. 167, № 3, с. 669—671.
147. Чалов П. И., Меркулова К. И., Тузова Т. В. Абсолютный возраст Аральского моря по неравновесному урану. — «Докл. АН СССР», 1966, т. 166, № 1, с. 89—91.
148. Чалов П. И., Меркулова К. И., Тузова Т. В. Отношение U^{234}/U^{238} в водах и донных осадках Аральского моря и абсолютный возраст водоема. — «Геохимия», 1966, № 12, с. 1431—1438.
149. Чалов П. И., Светличная Н. А., Тузова Т. В. Использование неравновесного урана для установления связи между континентальными водоемами в прошлом. — «Геохимия», 1973, № 6, с. 897—902.
150. Чалов П. И., Светличная Н. А., Тузова Т. В. Результаты определения абсолютного возраста оз. Балхаш по неравновесному урану. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 195, № 1, с. 190—192.
151. Чалов П. И., Тузова Т. В., Мусия Я. А. Изотопное отношение U^{234}/U^{238} в природных водах и его использование для ядерной геохронологии «Геохимия», 1964, № 5, с. 404—413.
152. Чердынцев В. В., Казачевский И. В., Кузьмина Е. А. Возраст плейстоценовых карбонатных формаций по изотопам урана и тория. — «Геохимия», 1965, № 9, с. 1085—1092.
153. Чердынцев В. В., Казачевский И. В., Кузьмина Е. А. Изотопный состав урана и тория в зоне гипергенеза. Исследование ископаемых костей, почвы и раковин моллюсков. — «Геохимия», 1963, № 3, с. 254—265.
154. Чердынцев В. В. Об изотопном составе радиоэлементов в природных объектах в связи с вопросами геохронологии. — В кн.: Труды 3-ей сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. М., 1955, с. 175—233.
155. Чердынцев В. В. Уран 234. М., Атомиздат, 1969, 308 с.
156. Чердынцев В. В. Ядерная вулканология. М., «Наука», 1973, 208 с.
157. Чирков А. М. О содержании Rn^{222} в гидротермах Камчатки. — «Докл. АН СССР», 1971, т. 199, № 1, с. 202—203.
158. Шашкин В. М. Методы анализа естественных радиоактивных элементов. М., Атомиздат, 1961, 150 с.
159. Шеховцов Н. А. Магнитные масс-спектрометры. М., Атомиздат, 1971, 232 с.

160. Шрамм Э., Ломберт Р. Органические спиритилляционные детекторы. М., Атомиздат, 1967, 183 с.
161. Шуколюков Ю. А. Деление ядер урана в природе. М., Атомиздат, 1970. 270 с.
162. Шуколюков Ю. А., Комаров А. Н. О возможности палеотермометрии по трекам осколков деления урана. — *Изв. АН СССР. Сер. геология*, 1966, № 9, с. 137—141.
163. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М., «Мир», 1965, 423 с.
164. Ядерная геология. Пер. с англ. Под ред. И. Е. Старика. М., Изд-во, иностр. лит., 1956, 555 с.
165. Якубовский А. В., Поляков В. А., Исаев Н. В. Определение содержания дейтерия в природных водах на серийном масс-спектрометре МИ-1305. — В кн.: Тезисы докл. на 2-ом симпозиуме по применению стабильных изотопов в геохимии. М., 1968, с. 12—13.
166. Явошн Л. Теория и практика обработки результатов измерений. М., «Мир», 1968, 462 с.
167. Adgie R. Z., Hey J. S. Intensity of the radioline of galactic deuterium. — *«Nature»*, 1957, v. 179, p. 370.
168. Allison G. B., Holmes J. W., Hughes M. W. Tritium fallout in Southern Australia and its hydrologic implications. — *«J. of Hydrology»*, 1971, v. 14, p. 307—321.
169. Anders E. Origin, age and composition of meteorites. — *«Space Sci. Rev.»*, 1964, v. 3, p. 583—714.
170. Appa Rao M. V. K. The $\text{He}^3/(\text{He}^3 + \text{He}^4)$ ratio in primary cosmic radiation. — *«J. Geophys. Res.»*, 1962, v. 67, p. 1289—1293.
171. Arnason B., Sigurgeirsson Th. Hydrogen isotopes in hydrological studies in Iceland. — In: *Isotopes in Hydrology. Proc. IAEA*, 1967, p. 35—47.
172. Banwell C. J. Oxygen and Hydrogen isotopes in New Zealand thermal areas. — In: *Nucl. geol. on geotherm. areas. Spoleto*, 1963, p. 95—138.
173. Begemann F., Friedman I. Isotopic composition of atmospheric hydrogen. — *«J. Geophys. Res.»*, 1968, v. 73, p. 1139—1147.
174. Begemann F. The tritium content of hot springs in some geothermal areas. — In: *Nuclear geology on geothermal areas. Spoleto*, 1963, p. 55—70.
175. Benzine synthesis by low temperature catalysis for radiocarbon dating. — *«Geochim. et Cosmochim. Acta»*, 1963, v. 27, p. 797—800. Auth.: Y. E. Noakes et al.
176. Bernat M., Goldberg E. D. Thorium isotopes in the marine environment. — *«Earth and Planet. Sci. Lett.»*, 1969, v. 5, p. 308—312.
177. Bhaudari W., Fruchter J., Evans J. Rates of production of Na^{24} and Mg^{28} in the atmosphere by cosmic radiation: — *«Earth and Planet. Sci. Lett.»*, 1969, v. 7, p. 89—92.
178. Bige F. Eine Spaltfreie Ionenquelle in einem Kleinmassenspektrometer zur Wasserstoffisotopenanalyse in Bereich natürlicher Deuteriumkonzentrationen. — *«Isotopenpraxis»*, 1968, No 3, p. 104—109.
179. Bien G., Suess H. Transfer and exchange of C^{14} between the atmosphere and the surface water of the Pacific Ocean. — In: *Radioactive Dating and Methods of Low — Level Counting. Proc. IAEA*, 1967, p. 105—115.
180. Blanchard R. L., Oakes D. Relationships between uranium and radium in coastal marine shells and their environment. — *«J. Geophys. Res.»*, 1970, v. 70, p. 2911—2921.
181. Blander M., Abdel-Gavad M. The origin of meteorites and the constrained equilibrium condensation theory. — *«Geochim. et Cosmochim. Acta»*, 1969, v. 33, p. 701—716.
182. Blander M., Katz J. Z. Condensation of primordial dust. — *«Geochim. et Cosmochim. Acta»*, 1967, v. 31, p. 1025—1034.
183. Boato G., Careri G., Volpi G. G. Hydrogen isotopes in steam wells. — *«Nuovo Cimento»*, 1952, v. 9, p. 539—540.
184. Boato G. The isotopic composition of hydrogen and carbon in the carbonaceous chondrites. — *«Geochim. et Cosmochim. Acta»*, 1954, v. 6, p. 209—220.
185. Briggs M. H. Evidence of an extraterrestrial origin for some organic constituents of meteorites. — *«Nature»*, 1963, v. 197, p. 1290.
186. Broecker W. S., Kaufman A. Near-surface and near-bottom radon results for the 1969 North Pacific Geosecs Station. — *«J. Geophys. Res.»*, 1970, v. 75, No 36, p. 7679—7681.

187. Broecker W. S., Li Y. H., Cromwell J. Radium-226 and radon-222 concentration in Atlantic and Pacific Oceans. — «Science», 1967, v. 158, p. 1307—1310.
188. Brown R. M. Distribution of hydrogen isotopes in Canadian waters. — In: Isotope Hydrology. Proc. IAEA, 1970, p. 3—21.
189. Brown R. M. Hydrology of tritium in the Ottawa Valley. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1961, v. 24, p. 199—216.
190. Cameron I., Payne B. Apparatus for concentration and measurement of low tritium activities. — In: Proc. 6-th Int. Conf. on Radiocarbon and Tritium Dating. Pullman, 1966, p. 454—464.
191. Carbonate-water isotopic temperature scale. — In: Bull. GSA, 1951, v. 62, p. 417—426. Auth.: S. Epstein, R. Buchsbaum, H. Lowenstam, H. Urey.
192. Chi-Trach Hoang, Servant J. Le flux de radon de la mer. — «C. R. Acad. Sci.», 1972, D. 274, № 24, p. 3157—3160.
193. Clayton R. N. Oxygen isotopic fractionation between calcium carbonate and water. — «J. Chem. Phys.», 1961, v. 34, p. 724—726.
194. Conrad G., Fontes J. C. Circulations d'ires et periodes de recharge dans les nappes aquiferes du Nord-Ouest Sahariens: donnees isotopiques (O^{18} , C^{13} , C^{14}). — «C. r. Acad. sci.», 1972, № 2, p. 165—168.
195. Consultants' Meeting Report on the generation of tritium and its behaviour upon release to the environment. — IAEA, 1970, 20 p.
196. Craig H. Geochemistry and origin of the Red Sea brines. — In: Hot brines and recent heavy metal deposits in Red Sea. — Springer — Verlag New York Inc., 1969, p. 208—242.
197. Craig H., Gordon L., Horibe Y. Isotopic exchange effects in the evaporation of water. 1. Low-temperature experimental results. — «J. Geophys. Res.», 1963, v. 68, p. 5079—5087.
198. Craig H., Gordon L. Deuterium and Oxygen-18 Variations in the Ocean and the Marine Atmosphere. — In: Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures. Spoleto, 1965, p. 9—130.
199. Craig H. Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines. — «Science», 1966, v. 154, p. 1544—1548.
200. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters. — «Science», 1961, v. 133, p. 1702—1703.
201. Craig H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1957, I. 12, p. 133—149.
202. Craig H. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. — «Science», 1961, v. 133, p. 1833—1834.
203. Craig H. The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. — In: Nuclear geology on geothermal areas. Spoleto, 1963, p. 17—53.
204. Craig H. The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. — In: Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures. Spoleto, 1965, p. 161—182.
205. Craig H., Lal D. The production rate of natural tritium. — «Tellus», 1961, v. 13, p. 85—105.
206. Crozaz G. Datation des glaciers par le plomb-210. — In: Radioactive dating and meth. low-level count. Proc. IAEA, 1967, p. 385—392.
207. Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation. — «Tellus», 1964, v. 19, p. 435—463.
208. Dansgaard W. The O^{18} abundance in fresh waters. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1954, v. 6, p. 241—260.
209. Data on the distribution of amino acids and oxygen isotopes in petroleum brine waters of various geologic ages. — «Sedimentology», 1964, v. 3, p. 199—225. Auth.: E. Degens et al.
210. Degens E. T. Project new valley. — «Eng. and Sci.», 1961, v. 25, № 2, p. 20—26.
211. DeVoe Y. R. Radioactive contamination of materials used in scientific research. — «Nucl. Sci. Ser.», 1961, № 34, 142 p.
212. Dinçer T., Payne B. R. An environmental isotope study of the southwestern karst region of Turkey. — «J. of Hydrology», 1971, v. 14, p. 233—258.
213. Dole M. The oxygen isotope cycle in nature. — In: Proc. 2nd Conf. on Nucl. Processes in Geol. Sett., 1955, p. 13—19.
214. Dooley J. R., Tatsumoto Jr. M., Rosholt J. N. Radioactive disequilibrium studies of roll features, Shirley Basin, Wyoming. — «Econ. Geol.», 1964, v. 59, № 4, p. 586—595.

215. Duplessy J. C., Lalou C., Vinot A. C. Differential isotopic fractionation in benthic foraminifera and paleotemperatures reassessed. — «Science», 1970, v. 168, p. 250—251.
216. Emiliani C. Pleistocene paleotemperatures. — «Science», 1970, v. 168, p. 822—824.
217. Environmental Isotope Data № 1, № 2, № 3: World Survey of Isotope Concentrations in Precipitation (1953—1963, 1964—1965, 1966—1967). — Technical Report Series, IAEA; 1969, № 96, 421 p.; 1970, № 117, 402 p.; 1971, № 129, 402 p.
218. Epstein S., Mayeda T. Variation on O^{18} content of waters from natural sources. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1953, v. 4, p. 213—214.
219. Epstein S., Sharp R. P., Gow A. J. Antarctic ice sheet: stable isotope analyses of Byrd Station cores and interhemispheric climatic implications. — «Science», 1970, v. 168, p. 1570—1572.
220. Epstein S., Taylor H. P. Variation of O^{18}/O^{16} in minerals and rocks. — In: *Researches in Geochemistry*. J. Wiley, 1967, v. 2, p. 29—62.
221. Epstein S., Taylor H. P. O^{18}/O^{16} , Si^{30}/Si^{28} , C^{13}/C^{12} and D/H Studies of Apollo 14 and 15 Samples. — Contribution № 2164, Caltech, Pasadena, 1972, 45 p.
222. Epstein S., Taylor H. P. O^{18}/O^{16} , Si^{30}/Si^{28} , D/H and C^{13}/C^{12} studies of lunar rocks and minerals. — «Science», 1970, v. 167, p. 533—535.
223. Epstein S., Taylor H. P. O^{18}/O^{16} , Si^{30}/Si^{28} , D/H and C^{13}/C^{12} ratios in lunar samples. — In: *Proc. Second Lunar Conf.*, 1971, p. 1421—1441.
224. Eriksson E. An account of the major pulses of tritium and their effects in the atmosphere. — «Tellus», 1965, v. 17, № 1, p. 118—130.
225. Eriksson E. Atmospheric tritium as a tool for the study of certain hydrologic aspects of river basins. — «Tellus», 1963, v. 15, p. 303—308.
226. Eriksson E. Isotopes in hydrometeorology. — In: *Isotopes in Hydrology*. Proc. IAEA, 1967, p. 21—33.
227. Etudes isotopiques en profondeur d'un glacier en Antarctique. — In: *Isotopes in Hydrology*. Proc. IAEA, 1967, p. 671—679. Auth.: L. Merlivat et al.
228. Fairbridge R. W. The importance of limestone and its Ca/Mg content to paleoclimatology. — In: *Problems in paleoclimatology*. Intersci. publ. London — N. Y. — Sydney, 1964, p. 431—478.
229. Fairhall A. W., Young Y. A. Radiocarbon in the environment. — In: *Radionuclides in the Environment*. Advances in Chem., 1970, p. 401—418.
230. Fairhall A. W. Radiocarbon in the sea. — «Report № RLO—225—T20—3», USAEC, 1971, 24 p.
231. Fergusson G. J. Radiocarbon dating system. — «Nucleonics», 1955, v. 13, p. 18.
232. Ferrara G. C., Gonfiantini R., Panichi C. La composizione isotopica della vapore di alcuni soffioni di Larderello e della acqua di alcune sorgenti e moffete della Toscana. — In: *Atti. Soc. Tosc. Sci. Nat.*, 1965, v. 75, № 2, p. 570—588.
233. Fireman E. L. Radioactivities in meteorites and cosmic-ray variations. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1967, v. 31, p. 1691—1700.
234. Fontes J. Ch., Gonfiantini R. Component isotopique au cours de l'évaporation de deux bassins sahariens. — «Earth Plan. Sci. Lett.», 1967, v. 3, p. 258—266.
235. Fontes J. Ch., Letolle R., Marée A. Some results of oxygen isotope studies of marine waters. — In: *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*. Spoleto, 1965, p. 131—141.
236. Friedman I. Deuterium content of natural waters and other substances. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1953, v. 4, p. 89—103.
237. Friedman I. Interstitial waters from deep sea sediments. — «J. Geoph. Res.», 1965, v. 70, № 16, p. 4066—4067.
238. Friedman I., Sigurgeirsson T., Gardarsson Ö. Deuterium in Iceland waters. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1963, v. 27, p. 553—561.
239. Friedman I., Smith R. L. The deuterium content of water in some volcanic glasses. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1958, v. 15, p. 218—228.
240. Friedman I. Water and deuterium in pumice from the 1959—1960 eruption of Kōlauea volcano, Hawaii. — U. S. Geol. Survey Prof. Paper 575B, 1967, p. 120—127.
241. Gat J. R. Comments on the stable isotope method in regional groundwater investigation. — «Water Resour. Res.», 1971, v. 7, № 4, p. 980—993.
242. Gat J. R., Tzur Y. Modification of the isotopic composition of rainwater by processes which occur before groundwater. — In: *Isotopes in Hydrology*. Proc. IAEA, 1967, p. 49—60.

243. Geographical Variations of Oxygen-18/Oxygen-16 Ratio in Surface Snow and Ice from Queen Maud Land, Antarctica. — «Nature», 1963, v. 197, p. 1096—1098. Auth.: R. Gonfiantini et al.
244. Geochronology in the Gulf of Mexico. — In: Progress in Oceanography, 1965, v. 3, p. 289—295. Auth.: E. Rona et al.
245. Geyh M. A. Carbon-14 concentration of lime in soils and aspects of the carbon-14 dating of ground water. — In: Isotopes in Hydrology. Proc. IAEA, 1970, p. 215—222.
246. Gignenbach W. Isotopic composition of waters of the Broadlands geothermal field. — «New Zealand J. Science», 1971, № 14, p. 959—970.
247. Godfrey J. The deuterium content of hydrous minerals from the East-Central Sierra Nevada and Yosemite National Park. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1962, v. 26, p. 1215—1245.
248. Goldberg E. Geochronology with Lead-210. — In: Radioactive Dating. Proc. IAEA, 1963, p. 121—131.
249. Goldschmidt V. M. Geochemistry. — «Oxford Univ. Press», 1954, 730 p.
250. Gonfiantini R. Effetti isotopici nell'evaporazione di acque salate. — In: Atti. Soc. Tosc. Sci. Nat., Serie A, 1965, v. 72, p. 550—588.
251. Gonfiantini R., Gratzini S., Tongiorgi E. Oxygen isotopic composition of water in leaves. — In: Isotopes and Radiation in Soil-Plant Nutrition Studies. Proc. IAEA, 1965, p. 405—410.
252. Graf D. L., Friedman J., Meents W. F. The origin of saline formation waters. II. Isotopic fractionation by shale micropore systems. — Illinois State Geol. Surv., Circular, 1965, № 392, 32 p.
253. Grinberg B., Gallic Y. L. Caractéristique fondamentales d'un laboratoire de mesure de très faibles activités. — Appl. Rad. and Isotop., 1961, v. 12, p. 104—117.
254. Gross M. G., Tracey J. T. Oxygen and carbon isotopic composition of limestones and dolomites, Bikini and Eniwetok Atolls. — «Science», 1966, v. 151, p. 1082—1084.
255. Hall W. E., Friedman I. Composition of fluid inclusions, Cave-in-Rock fluorite district, Illinois, and Upper Mississippi Valley zinc-lead district. — «Economic Geology», 1963, v. 58, p. 886—911.
256. Hanshaw B., Back W., Rubin M. Radiocarbon determination for estimating ground water flow velocities in Central Florida. — «Science», 1965, v. 148, p. 494—495.
257. Hathaway J. C., Degens E. T. Methane-derived marine carbonates of Pleistocene age. — «Science», 1969, v. 165, p. 690—692.
258. Higashi S. Estimation of microgram amount of Th in sea water. — «J. Oceanogr. Soc. Jap.», 1959, v. 15, p. 61.
259. Hitchon B., Friedman I. Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin. — I. Stable isotopes of hydrogen and oxygen. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1969, v. 33, p. 1321—1349.
260. Houtermans J., Suess H. E., Munk W. Effect of industrial fuel combustion on the carbon-14 level of atmospheric CO₂. — In: Radioactive dating and methods of low-level counting. Proc. IAEA, 1967, p. 57—68.
261. Hot brines and recent iron deposits in deeps of the Red Sea. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1966, v. 30, p. 341—359. Auth.: A. R. Miller et al.
262. Isotopic fractionation of Uranium related to roll features in Sandstone, Shirley Basin, Wyoming. — «Econ. Geol.», 1964, v. 59, № 4, p. 570—585. Auth.: J. N. Rosholt et al.
263. Isotopenmethoden in der Grundwasserkunde. — «Eurisotop», 1972, 178 p. Auth.: W. Drost et al.
264. Isotope techniques applied to groundwater movement in the Konya plain. — In: Isotope Hydrology 1970. Proc. IAEA, 1970, p. 153—161. Auth.: F. Sentiurk et al.
265. Joshi L. V., Mahadevan T. N. Radiochemical determination of lead-210 concentrations in ground level air in India. — In: Nucl. and Radiat. Chem. Proc. Symp., Poona, 1967, v. 1, p. 519—523.
266. Kaufman A. The Th²³² concentration on surface ocean water. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1969, v. 33, p. 717—724.
267. Kaufman M. I., Rydell H. S., Osmond J. K. U²³⁴/U²³⁸ disequilibrium as an aid to hydrologic study of the Floridian aquifer. — «J. Hydrology», 1969, v. 9, p. 374—386.
268. Kaufmann S., Libby W. The Natural Distribution of Tritium. — «Phys. Rev.», 1954, v. 93, p. 1137—1144.
269. Kinman T. D. An Attempt to Detect Deuterium in the Solar Atmosphere. — In: Mon. Not. Royal Astrophys. Soc., 1956, v. 116, p. 77.

270. Kobayakawa H. Y., Horibe Y. Deuterium abundance of natural waters. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1960, v. 20, p. 273—283.
271. Kokubu N., Mayeda T., Urey H. C. Deuterium content of minerals, rocks and liquid inclusions from rocks. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1961, v. 21, p. 247—256.
272. Lal D., Peters B. Cosmic Ray Produced Radioactivity on the Earth. — In: Encyclopedia of Phys., XLVI/Z, 1967, p. 551—612.
273. Lal D., Peters B. Cosmic-ray-produced isotopes and their application to problems in geophysics. — In: Progr. Elem. Particle Cosmic Ray Phys., 1962, v. 6, p. 1—74.
274. Lal D., Rajan R. S., Venkatavaradan V. S. Nuclear effects of «solar» and «galactic» cosmic-ray particles in near-surface regions of meteorites. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1967, v. 31, p. 1859—1869.
275. Lal D., Schink D. R. Low background thin-wall flow counters for measuring beta activity of solids. — «Rev. Sci. Instr.», 1960, v. 31, № 4, p. 395—398.
276. Lal D., Venkatavaradan V. S. Activation of cosmic dust by cosmic-ray particles. — «Earth and Planet. Sci. Lett.», 1967, v. 3, p. 293—310.
277. Lal D. Study of long and short-term geophysical processes using natural radioactivity. — In: Radioactive Dating. Proc. IAEA, 1963, p. 149—157.
278. Larimer J. W. Chemical fractionations in meteorites. — I. Condensation of the elements. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1967, v. 31, p. 1215—1238.
279. Larimer J. W., Anders E. Chemical fractionations. — II. Abundance Patterns and their interpretation. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1967, v. 31, p. 1234—1270.
280. Libby W. F. History of radiocarbon dating. — In: Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting. Proc. IAEA, 1967, p. 3—25.
281. Libby W. F. Moratorium tritium geophysics. — «J. Geophys. Res.», 1963, v. 68, p. 4485—4494.
282. Libby W. F. Radiocarbon Dating. — «The Univ. Chicago Press», 1955, 186 p.
283. Lloyd R. M. Oxygen isotope enrichment of sea water by evaporation. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1966, v. 30, p. 801—814.
284. Lord III H. C. Molecular equilibria and condensation in solar nebula and cool stellar atmospheres. — «Icarus», 1965, v. 4, p. 279—288.
285. Matsuo S., Friedman I., Smith C. I. Studies of quaternary saline lakes. — I. Hydrogen isotope fractionation in saline minerals. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1972, v. 36, p. 427—435.
286. Merlivat L., Vuillanne Y. Caracterisation de l'intrusion marine dans la nappe de la Crau, a l'aide du deuterium. — In: Bull. Bur. Rech. Geol. et Miniers. Sec., 1970, v. 3, № 2, p. 81—85.
287. Mesure des isotopes du thorium dans l'eau de mer. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1957, v. 11, p. 103—129. Auth.: F. F. Koczy et al.
288. Miyake Y. Chemical studies of the western Pacific Ocean. V. The vertical variations of minor constituents in the «Kuroshio» region. — In: Bull. Chem. Soc. Japan, 1939, v. 14, № 10, p. 461—466.
289. Model experiments for C^{14} water-age determinations. — In: Isotopes in Hydrology. Proc. IAEA, 1967, p. 321—336. Auth.: I. Wendt et al.
290. Mook W. G. Stable carbon and oxygen isotopes in natural waters in the Netherlands. — In: Isotope Hydrology. Proc. IAEA, 1970, p. 163—189.
291. Moore W. S. Measurement of Ra^{226} and Th^{232} in sea water. — «J. Geophys. Res.», 1969, v. 74, № 2, p. 694—704.
292. Mopper K., Garlick G. D. Oxygen isotope fractionations between biogenic silica and ocean water. — «Trans. Amer. Geophys. Union», 1968, v. 49, p. 336.
293. Moser H., Stichler W., Zötl J. Altersgliederung von tiefliegenden artesischen Wasser. — «Naturwissenschaften», 1972, v. 59, № 3, p. 122—123.
294. Münnich K. O., Roether W. Transfer of bomb C^{14} and tritium from the atmosphere to the ocean on the basis of tritium and C^{14} profiles. — In: Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting. Proc. IAEA, 1967, p. 93—104.
295. Münnich K. O., Roether W., Thilo L. Dating of groundwater with tritium and C^{14} . — In: Isotopes in Hydrology. Proc. IAEA, 1967, p. 305—319.
296. Münnich K. O., Vogel J. C. Investigation of meridional transport in the troposphere by means of carbon-14 measurements. — In: Radioactive Dating. Proc. IAEA, 1963, p. 189—197.
298. Nier A. O. A mass-spectrometer for isotope and gas analysis. — «Rev. Sci. Instr.», 1947, v. 18, p. 398—411.
299. Nydal R. On the transfer of radiocarbon in nature. — In: Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting. Proc. IAEA, 1967, p. 119—128.

300. Oeschger A. Low-level counting methods. — In: Radioactive Dating. Proc. IAEA, 1963, p. 13—34.
301. Olsson I. U. Radiocarbon variations and absolute chronology. — In: Proc. 12th Nobel Symp., Stockholm, 1970, 657 p.
302. Onuma N., Clayton R. N., Mayeda T. K. Oxygen isotope fractionation between Minerals and an Estimate of the Temperature of Formation. — «Science», 1970, v. 167, p. 536—537.
303. Onuma N., Clayton R. N., Mayeda T. K. Oxygen isotope fractionation in Apollo-12 rocks and soils. — In: Proc. Second Lunar Sci. Conf., 1971, v. 2, p. 1417—1420.
304. Osmond J. K., Rydell H. S., Kaufman M. I. Uranium disequilibrium in groundwater. An isotope delution approach in hydrologic investigations. — «Science», 1968, v. 162, p. 997—999.
305. Oxygen isotope studies of minerals in stone meteorites. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1965, v. 29, p. 489—512. Auth.: H. P. Taylor et al.
306. Park R., Epstein S. Carbon isotope fractionation during photosynthesis. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1960, v. 24, p. 110—126.
307. Pearson F. J., Hanshaw B. B. Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects of carbon-14 dating. — In: Isotope Hydrology. Proc. IAEA, 1970, p. 271—286.
308. Radiocarbon from nuclear testing and air-sea exchange of CO_2 . — «Antarctic J.», 1969, v. 4, p. 14. Auth.: A. W. Fairhall et al.
309. Radium-226 measurements from the 1969 North Pacific Geosecs Station. — «J. Geophys. Res.», 1970, v. 75, № 36, p. 7682—7685. Auth.: W. Broecker et al.
310. Rankama K. Progress in Isotope Geology. — Inter — Science Publishers, New-York — London, 1963, 705 p.
311. Redfield A. C., Friedman I. Factors affecting the distribution of deuterium in the ocean. — In: Proc. Symp. Marine Geochemistry, 1964, p. 149—168.
312. Reuter J. H., Epstein S., Taylor H. P. $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ratios of some chondritic meteorites and terrestrial ultramafic rocks. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1965, v. 29, p. 481—488.
313. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. — In: Bull. GSA, 1953, v. 64, p. 1315—1325. Auth.: S. Epstein et al.
314. Ringwood A. E. Chemical evolution of the terrestrial planets. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1966, v. 30, p. 41—104.
315. Rubey W. W. Geologic history of sea water. — In: The origin and evolution of atmospheres and oceans. Wiley, New York, 1964, p. 1—73.
316. Sackett W. M. Geochemistry of ocean water. — «Trans. Amer. Geophys. Union», 1963, v. 44, № 2, p. 483—485.
317. Sackett W. M. Protactinium-231 content of ocean water and sediments. — «Science», 1960, v. 132, p. 1761—1762.
318. Savin S. M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1970, v. 34, p. 43—63.
319. Savin S. M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1970, v. 34, p. 25—42.
320. Savin S. M., Epstein S. The oxygen isotopic compositions of coarse grained sedimentary rocks and minerals. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1970, v. 34, p. 323—329.
321. Schell W. R., Sauzay G. Global sampling and analysis of tritium and stable isotopes. — Report to Panel on Procedures for Establishing Limits for Radionuclides in the Sea, IAEA, 1970, 21 p.
322. Schell W. R. Investigation and comparison of radiogenic argon, tritium and C-14 in atmospheric reservoirs. — In: Radiocarbon variations and absolute chronology. Nobel Symposium 12, 1969, p. 447—466.
323. Schell W. R., Sauzay G., Payne B. R. Tritium injection and concentration distribution in the atmosphere. — «J. Geoph. Res.», 1970, v. 75, № 12, p. 2251—2266.
324. Schiegl W. E., Vogel J. C. Deuterium content of organic matter. — «Earth and Planet. Sci. Lett.», 1970, v. 7, p. 307—313.
325. Shannou L. V., Cherry R. D., Orren M. J. Polonium-210 and lead-210 in the marine environment. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1970, v. 34, № 6, p. 701—711.

326. Sheppard S. M. F., Epstein S. D/H and O^{18}/O^{16} ratios of minerals of possible mantle or lower crustal origin. — «Earth and Planet. Sci. Letters», 1970, v. 9, p. 232—239.
327. Short lived cosmic ray-produced radionuclides as tracers of atmospheric processes. — In: Radionuclides in the Environment. 1970, p. 506—521. Auth.: J. A. Young et al.
328. Silverman S. R. The isotope geology of oxygen. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1951, v. 2, p. 26—42.
329. Singer S. F. The primary cosmic radiation and its time variations. — In: Progress in Cosmic Ray Phys., 1958, v. 4, p. 205—335.
330. Smith R. M. Computations of the fluxes of tritium and water vapour over North America for July 1962. — Ann. Progr. Rep., Contract AT30-1, 1966, p. 2458.
331. Stanley G. J., Price R. An investigation of monochromatic radioemission of deuterium from the Galaxy. — «Nature», 1956, v. 177, p. 1221—1222.
332. Stewart G. L. Experiences using tritium in scientific hydrology. — In: Radiocarbon and Tritium Dating. Proc. 6th Int. Conf., USAEC, 1965, p. 645—658.
333. Stratospheric Carbon-14, CO_2 and Tritium. — «Science», 1959, v. 130, p. 542—552. Auth.: J. Hagemann et al.
334. Be⁷, P³², P³³ and S³⁵: Stratospheric Concentration and Artificial Production. — «J. Geophys. Res.», 1964, v. 69, p. 1457—1467. Auth.: P. J. Drevinsky et al.
335. Stuiver M. Origin and extent of atmospheric C¹⁴ variations during the past 10000 years. — In: Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting. Proc. IAEA, 1967, p. 27—40.
336. Stuiver M., Suess H. E. On the relations between radiocarbon dates and true sample ages. — «Radiocarbon», 1966, v. 8, p. 534—540.
337. Suess H. E. Tritium geophysics as an international research project. — «Science», 1969, v. 163, p. 1405—1410.
338. Tamers M. A. C-14 dating with the liquid scintillation counter a total synthesis of the benzene solvent. — «Science», 1960, v. 132, p. 668—669.
339. Tamers M. A. Radiocarbon ages of groundwater in arid and unconfined aquifer. — In: Geophys. Monograph. Ser. № 11, Washington, 1967, p. 143—152.
340. Tamers M. A. Routine carbon-14 dating using liquid scintillation techniques. — In: Proc. 6th Int. Conf. Radiocarbon and Tritium Dating, Pullman, 1965, p. 53—59.
341. Taylor H. P. Stable isotopes studies of ultramafic rocks and meteorites. — In: Ultramafic and Related Rocks. 1967, p. 362—372.
342. Taylor H. P. The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. — In: Contrib. Mineral. Petrol. 1968, v. 19, p. 1—71.
343. Taylor C. B. A comparison of tritium and strontium-90 in fallout in the Southern hemisphere. — «Tellus», 1968, v. 20, № 4, p. 559—576.
344. Thatcher L. L., Payne B. R. The Distribution of Tritium in Precipitation over Continents and its Significance to Ground — Water Dating. — In: Radiocarbon and Tritium Dating. Proc. 6th Int. Conf., USAEC, 1965, p. 604—629.
345. The atmospheric and leakage flux of neutrons produced in the atmosphere by cosmic ray interactions. — «Earth and Planet. Sci. Lett.», 1968, v. 4, p. 393—398. Auth.: G. Boella et al.
346. The carbon hydrogen content and isotopic composition of some Apollo 12 materials. — In: Proc. Second Lunar Science Conference, 1971, v. 2, p. 1407—1415. Auth.: I. Friedman et al.
347. The origin of saline formation waters. I. Isotopic composition. — «J. Geophys. Res.», 1966, v. 71, № 16, p. 3869—3882. Auth.: R. N. Clayton et al.
348. The origin of saline formation waters. III. Calcium chloride waters. Illinois State Geological Survey. Circular, 1966, 397, 60 p. Auth.: D. L. Graf et al.
349. The variation of the deuterium content of natural waters in the hydrologic cycle. — «Rev. Geophys.», 1964, v. 2, p. 177—224. Auth.: I. Friedman et al.
350. The water and deuterium content of phenocrysts from rhyolitic lavas. — In: Isotopic and Cosmic Chemistry. 1963, p. 200—204. Auth.: I. Friedman et al.
351. Thurber D. L. Anomalous U^{234}/U^{238} in nature. — «J. Geophys. Res.», 1962, v. 67, № 11, p. 4518—4520.
352. Thurber D. L. The concentration of some nature radioelements in the waters of the Great Basin. — In: Bull. Volcan. 1965, v. 28, p. 195—201.
353. Thurber D. L. Natural variations in the ratio of U^{234}/U^{238} . — In: Radioactive Dating. Proc. IAEA, 1962, p. 113—120.
354. Tonzigorgi V. Neutrons in the extensive air showers of the cosmic radiation. — «Phys. Rev.», 1949, v. 75, № 10, p. 1532—1540.

355. $\text{Th}^{234}/\text{U}^{235}$ ratios in the ocean. — «Earth and Planet. Sci. Lett.», 1969, v. 5, p. 483—491. Auth.: S. G. Bhat et al.

356. Tritium in the mixed layer of the North Pacific Ocean. — In: *Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting*. Proc. IAEA, 1967, p. 129—160. Auth.: K. O. Doc-kins et al.

357. Tsunogai Sh., Nozaki Y. Lead-210 and polonium-210 in the surface water of the Pacific. — «Geochem. J.», 1971, v. 5, № 4, p. 165—173.

358. Turekian K. K., Clark Jr. S. P. Inhomogeneous accumulation of the Earth from the primitive solar nebula. — «Earth and Planet. Sci. Lett.», 1969, v. 6, p. 346—348.

359. Urey H. C. Boundary conditions for theories of the origin of the solar system. — In: *Phys. and Chem. of the Earth*, 1957, v. 2, p. 46—76.

360. Urey H. C. *The Planets* (2nd Ed.) — «Yale Univ. Press», 1959, 245 p.

361. Variation of the tritium and oxygen-18 content in precipitation and snowpack in a representative basin in Czechoslovakia. — In: *Isotope Hydrology*. Proc. IAEA, 1970, p. 23—41. Auth.: T. Dinçer et al.

362. Vinogradov A. P., Dontsova E. I., Chupakhin M. S. Isotopic ratios of oxygen in meteorites and igneous rocks. — «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1960, v. 18, p. 278—293.

363. Vogel J. C., Ehhalt D. The use of the carbon isotopes in groundwater studies. — In: *Radioisotopes in Hydrology*. Proc. IAEA, 1963, p. 383—395.

364. Water, Hydrogen, Deuterium, Carbon, Carbon-13 and Oxygen-18 content of selected lunar material. — «Science», 1970, v. 167, p. 538—540. Auth.: I. Friedman et al.

365. Watt D. E., Ramsden D. *High sensitivity counting techniques*. — Pergamon Press, 1964, 361 p.

366. Weber J. N. Extension of the carbonate paleotermometer to pre-mesozoic rocks. — In: *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*. Spoleto, 1965, p. 297—309.

367. Webber W. R. The Spectrum and Charge Composition of the Primary Cosmic Radiation. — In: *Encyclopedia of Physics*, 1967, 46, p. 181.

368. White D. E., Craig H., Bege mann F. Summary of the geology and isotope geochemistry of Steamboat Springs, Nevada. — In: *Nuclear Geology on Geothermal Areas*. Spoleto, 1963, p. 9—16.

369. White D. E., Anderson E. T., Grubbs D. K. Geothermal brine well mile-deep drill hole may tap ore-bearing magmatic water and rocks undergoing metamorphism. — «Science», 1963, v. 139, p. 919—922.

370. White D. E. Saline waters of sedimentary rocks. Fluids in Subsurface Environments. — «Am. Assoc. Petrol. Geol.», 1965, p. 343—366.

371. Williams G. E., Polach H. A. The evolution of C^{14} ages for soil carbonate from the arid zone. — «Earth and Planet. Sci. Lett.», 1969, v. 7, № 3, p. 240—242.

372. Wood Y. A. On the origin of chondrules and chondrites. — «Icarus», 1963, v. 2, p. 152—180.

373. Zimmermann U., Ehhalt D., Münnich K. O. Soilwater movement and evapotranspiration: changes in the isotopic composition of the water. — In: *Isotopes in Hydrology*. Proc. IAEA, 1967, p. 567—584.

Предисловие	3
Введение	5

Раздел I

Теоретические основы и экспериментальные исследования

Глава I. Формирование изотопного состава воды в природе	8
Некоторые свойства воды и растворов	8
Физико-химические основы разделения изотопов	14
Процессы разделения изотопов водорода и кислорода в природных водах	21
Постоянство изотопного состава воды океана	22
Формирование дейтерия и кислорода-18 в атмосферных осадках	25
Изотопный баланс поверхностных водоемов суши	29
Процессы разделения изотопов водорода и кислорода в подземных водах	36
Глава II. Стабильные изотопы водорода и кислорода при изучении закономерностей движения природных вод и их генезиса	41
Движение воды в океане	42
Связь океана с поверхностными водами континентов	51
Формирование и генезис подземных вод	62
Взаимосвязь поверхностных и неглубоко залегающих подземных вод зоны активного водообмена	63
Генезис глубоких подземных вод седиментационных бассейнов	66
Дейтерий и кислород-18 в кристаллизационных водах	79
Изотопный состав поровых вод	82
Происхождение подземных вод областей современного вулканизма	88
Изотопный состав жидких включений магматических пород и минералов	99
Глава III. Космогенные радиоактивные изотопы в природных водах	103
Состав и равновесные количества космогенных изотопов во внешних оболочках Земли	105
Тритий в природных водах	113
Свойства трития и пути его поступления в природные воды	113
Общие закономерности распределения трития в атмосферных осадках	117
Формирование тритиевых концентраций в атмосфере	121
Тритий в поверхностных и подземных водах	125
	275

Радиоуглерод в природных водах	131
Распределение радиоуглерода в атмосфере и в океане	133
Основные предпосылки датирования по радиоуглероду подземных вод	137
Глава IV. Радиогенные радиоактивные изотопы в природных водах	147
Геохимические свойства элементов уран-ториевых рядов	149
Разделение радиогенных радиоактивных элементов и изотопов	155
Содержание элементов уран-ториевых рядов в природных водах	158
Определение возраста природных вод по изотопам тяжелых радиоактивных элементов	170
Методы определения возраста осадков	175
Изотопы тяжелых радиоактивных элементов как индикаторы гидрогеологических процессов	180
Глава V. Изотопный состав воды и происхождение гидросферы Земли	185
Содержание дейтерия и кислорода-18 в различных земных и космических объектах	187
Происхождение гидросферы Земли	194

Раздел II

Методика и техника измерений

Глава VI. Методы измерения концентрации дейтерия и кислорода-18 в природных водах	204
Методы измерения изотопного состава водорода и кислорода	204
Методика масс-спектрометрического определения изотопных отношений водорода	209
Измерение изотопных отношений водорода на масс-спектрометре МИ-1305	210
Измерение изотопных отношений водорода на дейтериевом масс-спектрометре Д-1	216
Методика масс-спектрометрического определения изотопных отношений кислорода и углерода	220
Определение изотопных отношений кислорода	220
Международные стандарты и рабочие эталоны	227
Глава VII. Методы регистрации низких уровней радиоактивности природных изотопов	232
Фон и пути его уменьшения	232
Аппаратура для регистрации трития и радиоуглерода	238
Газоразрядные счетчики для регистрации радиоуглерода и трития	239
Жидкостные сцинтилляционные счетчики	240
Сцинтилляционные тритий-углеродные бета-спектрометры	241
Отбор и подготовка проб для измерений	244
Отбор проб	244

Получение носителей активности трития и радиоуглерода для газового счета	247
Получение носителей активности углерода и трития для сцинтилляционного счета	247 249
Определение содержания изотопов тяжелых радиоактивных элементов	254
Заключение	258
Указатель основных терминов и определений	259
Список литературы	261

Василий Иванович Ферронский,
Владимир Тимофеевич Дубинчук,
Владимир Андреевич Поляков, Юрий Борисович Селецкий,
Владимир Матвеевич Кушцов,
Александр Владимирович Якубовский

ПРИРОДНЫЕ ИЗОТОПЫ ГИДРОСФЕРЫ

Редактор издательства Л. Н. Федорова

Технические редакторы Е. С. Сычева. В. В. Соколова

Перешлет художника В. М. Лукьянова

Корректор В. И. Нонкина

Сдано в набор 18/X 1974 г.
Подписано в печать 19 II 1975 г.
Т-00520. Формат 70×100¹/₁₆. Бумага № 1.
Печ. л. 17,5. Усл. печ. л. 22,75. Уч.-изд. л. 23,81.
Тираж 2600 экз. Заказ 1320/4024-2. Цена 2 р. 74 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва, Н-12,
Третьяковский проезд, д. 1/19.

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета
Министров СССР по делам издательства, полиграфии
и книжной торговли.
196006, г. Ленинград, Московский пр., 91.

Уважаемый товарищ!

В издательстве «Недра»
готовятся к печати новые книги

БАСКОВ Е. А., СУРИКОВ С. Н. Гидротермы Тихоокеанского сегмента Земли. 17 л. 1 р. 90 к.

Книга представляет собой первое монографическое описание закономерностей распространения, металлоносности и условий формирования термальных вод Тихоокеанского сегмента Земли. В ней приведено структурно-гидрогеологическое районирование территории, выделены основные типы термальных вод, охарактеризован их общий химический и газовый состав, металлоносность, изотопный и бактериальный состав. Рассмотрены региональные закономерности распространения разных типов гидротерм и выявлены основные закономерности распределения в них металлов. Освещены вопросы взаимосвязи гидрохимической зональности и процессов вторичного преобразования горных пород в очагах разгрузки термальных вод, а также основные вопросы формирования важнейших типов термальных вод областей современного вулканизма и связанные с ними процессы современного рудообразования.

Книга рассчитана на специалистов гидрогеологов, геохимиков, вулканологов, геологов, занимающихся изучением закономерностей распространения и формирования термальных вод и гидротермальных месторождений.



БОНДАРИК Г. К., ЦАРЕВА А. М., ПОНОМАРЕВ В. В. Текстура и деформация глинистых пород. 15 л. 1 р. 74 к.

В книге рассмотрен комплекс петрографических методов (визуальный, оптический, рентгеноструктурный) оценки текстуры глинистых пород, позволяющий получать качественную и количественную оценку текстуры. Впервые приведены результаты изучения перестройки текстуры глинистых пород в процессе консолидации, при компрессионном уплотнении, одноосном сжатии, сдвиге. Рассмотрена специальная приставка к дифрактометру, дающая возможность проследить непосредственно в процессе опыта изменение текстуры глинистой породы естественной влажности, находящейся под нагрузкой.

Большой интерес представляют приводимые впервые в отечественной литературе результаты применения комплекса петрографических методов к изучению текстуры оползневых накоплений. Показано, что петрографические методы дают возможность установить положение и мощность зон деформаций пород в оползневых телах и тем самым уточнить механизм процесса смещения пород.

Книга предназначена для инженеров-геологов, грунтоведов и петрографов, а также для специалистов, интересующихся природой прочности и деформационного поведения глинистых пород.



ШЕСТАКОВ В. М., ЛУКНЕР Л. Моделирование геофильтрации. 26 л. 2 р. 80 к.

Монография является совместным трудом советского специалиста и ученого из ГДР. В ней представлены и проанализированы принципы и методы моделирования геофильтрации на современном уровне, прежде всего по материалам исследований, проводимых в СССР и ГДР, применительно к решению широкого круга гидрогеологических задач: прогноз подпора и дренажа подземных вод, обоснование эксплуатационных запасов подземных вод, анализ натурных материалов для определения параметров потока и т. п. Рассмотрены методы моделирования в соответствии с современными достижениями в этой области исследований, методы геофильтрационных расчетов на ЭЦВМ и кибернетические основы постановки геофильтрационных задач для моделирования. Наряду с теоретическими основами излагаются практические приемы моделирования; приводятся типичные примеры моделирования геофильтрации в СССР и ГДР.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов — гидрогеологов, гидротехников, горняков, занимающихся модельными исследованиями подземных вод; она может быть использована также в качестве учебного пособия для студентов вузов соответствующих специальностей.

Интересующие Вас книги Вы можете приобрести в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу, или заказать через отдел «книга-почтой» магазинов:

№ 17 — 199178, Ленинград, В. О., Средний проспект, 61

№ 59 — 127412, Москва, И-412, Коровинское шоссе. 20

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»