

УДК 550.42:546.11.027 (571.55)

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ВОД СОЛЁНЫХ ОЗЁР ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

С. В. Борзенко

Представлено академиком РАН А.Г. Дегерменджи 13.04.2018 г.

Поступило 23.04.2018 г.

Изучен изотопный состав природных вод Восточного Забайкалья. Установлено, что вода содовых озёр в большей степени обогащена кислородом-18, но в меньшей — дейтерием. Показано, что обогащение вод солёных озёр тяжёлыми изотопами обязано не только процессу испарения, но взаимодействию воды с горной породой. Участие реакций гидролиза алюмосиликатов в фракционировании кислорода подтверждается прямой зависимостью величины кислородного сдвига от pH, значение которого зависит от степени такого взаимодействия.

Ключевые слова: изотопы воды, кислородный сдвиг, гидролиз алюмосиликатов.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524882176-180>

Изучение изотопного состава вод представляет исключительный интерес для понимания генезиса вод и их эволюции ([1–3] и др.). Огромное влияние на разделение изотопов в гидрологическом цикле гидросферы оказывают испарительные процессы и процессы взаимодействия в системе вода–горная порода–газ [4]. Фракционирование изотопов воды при её испарении определяется преимущественно кинетическим изотопическим эффектом и изотопным обменом между жидкостью и паром атмосферной влаги. Реакции изотопного обмена лежат и в основе процессов взаимодействия воды с горной породой и газом. Считается, что обогащение воды ^{18}O происходит в результате обмена в системе вода–порода и обедняется вследствие обмена воды с углекислотой или из-за перехода его в карбонатные породы. Этот эффект описан для подземных вод и называется кислородным сдвигом [5, 6]. Что касается солёных озёр, подобного рода информация отсутствует, как и в целом сведения по изотопному составу атмосферных осадков, подземных и поверхностных вод района исследований.

В рассматриваемом регионе в периоды повышенного атмосферного увлажнения насчитывается несколько сотен солёных озёр, локализованных во впадинах, выполненных мезозойскими вулканогенно-осадочными породами, или на более древних метаморфических алюмосиликатных и карбонатно-терригенных образованиях, в единичных случаях — на гранитоидах. В текущую фазу засушливости климатических условий большая часть озёр высохла, в том числе наиболее крупное оз. Барун-Торей,

имеющее при максимальном наполнении площадь акватории до 580 км² и глубину до 6 м. Озёра бессточные, имеют относительно небольшие водосборы, водное питание основной массы их атмосферное непосредственно на акватории и подземное.

По химическому составу озёра представлены в основном содовым типом, количество хлоридных озёр существенно меньше, преобладание сульфатного иона из почти сотни опробованных в 2013–2017 гг. озёр установлено в единичных случаях (табл. 1). Солёность озёрных вод за период исследований достигала 343 г/л (оз. Борзинское). Карбонаты доминируют преимущественно до солёности 15 г/л, более минерализованные с доминированием этого компонента встречаются редко, чаще хлорид является основным анионом. В катионном составе вод преобладает натрий, при солёности более 5 г/л он становится единственным значащим для определения химического типа катионом. Величина pH воды изменяется от 7,40 до 10,7.

Химический состав изученных подземных вод водосборных территорий озёр в основном гидрокарбонатный натриево-кальциево-магниевый (по Шукареву), который с ростом минерализации и pH вод меняется на гидрокарбонатный натриевый с относительно высоким содержанием хлорид- и сульфат-ионов. Минерализация атмосферных осадков достигает 0,03 г/л, а pH 6,25: в анионном составе превалирует гидрокарбонатный ион, а в катионном — натрий.

Настоящие изотопные исследования природной воды проведены в лаборатории стабильных изотопов Дальневосточного геологического института ДВО РАН на масс-спектрометре Finnigan-MAT 252 (Германия). Изотопный состав рассчитан по стандарту

Таблица 1. Изотопные и основные физико-химические данные атмосферных осадков, подземных вод и солёных озёр Восточного Забайкалья

Показатели	Атмосферные осадки, $n^1=5$ и $n^2=5$			Подземные воды, $n^1=129$ и $n^2=24$			Содовые озёра, $n^1=87$ и $n^2=41$			Сульфатные озёра, $n^1=3$ и $n^2=3$			Хлоридные озёра, $n^1=10$ и $n^2=6$		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, ‰	-13	-19	-10	-12,1	-14	-11	-2,9	-6,6	2,1	-2,3	-4,8	0,3	-2,7	-5,2	2,0
$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$, ‰	-94,4	-136	-73	-93,2	-105	-85	-43	-66	-26	-45	-58	-33	-41	-53	-23
Сдвиг по ^{18}O , ‰	—	—	—	-0,08	-1,42	1,69	3,7	2,0	5,4	3,3	2,8	3,8	1,7	1,3	2,7
pH	6,05	5,58	6,25	7,87	6,47	9,24	9,53	9,02	10,7	8,74	8,32	8,90	8,17	7,40	8,70
CO_2 , мг/л	6,5	6,0	6,9	16,0	< 0,4	2710	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	144,0	132,0	156,0
$\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$, мг/л	6,1	2,4	12,2	333,0	59,6	1866,0	3073	47,2	30129	806,2	71,9	1798	504,0	61,0	2109
SO_4^{2-} , мг/л	3,6	2,9	4,3	57,2	2,4	1126,0	2188	10,2	62340	2901	492	7580	3451	210	13680
Cl^- , мг/л	5,8	1,0	11,9	39,9	1,2	729,8	4168	28,2	133740	900,0	266,0	2050	17783	1196	101088
F^- , мг/л	0,5	0,2	0,9	1,1	0,0	8,5	14,3	0,060	414,0	2,05	0,36	5,11	6,59	0,27	37,1
Ca^{2+} , мг/л	1,6	0,1	4,4	57,5	5,5	184,4	15,4	0,84	80,0	45,2	4,68	79,2	100,4	6,34	617,5
Mg^{2+} , мг/л	0,6	0,4	0,9	26,9	4,6	219,4	68,9	1,08	395,2	62,4	33,0	89,5	620,3	9,95	3795
Na^+ , мг/л	3,3	0,2	7,1	65,1	2,7	1148,0	5045	272,0	124800	2180	392,0	5347	12471	1347	65000
K^+ , мг/л	1,7	1,2	2,2	2,8	0,0	57,9	58,9	2,30	440,8	21,2	6,22	43,5	76,5	7,47	237,6
M , г/л	0,02	0,14	0,03	0,58	0,10	3,72	15,3	1,17	343,3	6,91	1,83	16,9	35,2	4,63	184,6
Степень испарения*	—	—	—	—	—	—	141	2,0	2218	18	4,0	33	722	44	3744

Примечание. 1 — среднее, 2 — минимальное, 3 — максимальное значения, — не определялось, M — минерализация воды, n — кол-во проб, n^1 — химический, n^2 — изотопный анализы, * — рассчитана исходя из среднего содержания хлора в грунтовых водах и озёрах одного бассейна.

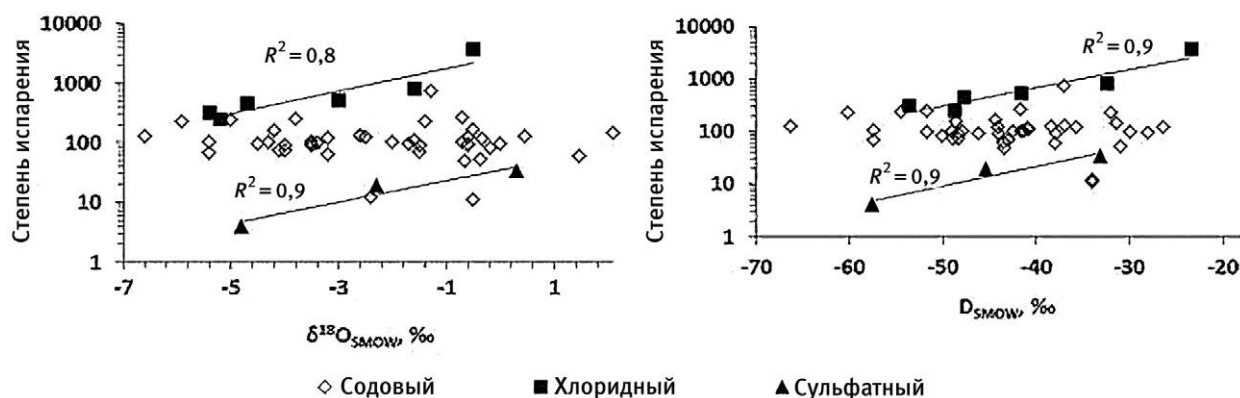


Рис. 1. Связь значений δD и $\delta^{18}O$ со степенью испарения вод солёных озёр по выделенным типам.

океанической воды (SMOW). Погрешность анализа 1σ по кислороду $\pm 0,15\text{‰}$ и по водороду $\pm 1,2\text{‰}$.

Анализ полученного материала показал, что наиболее тяжёлая дождевая вода приходится на самую южную точку района исследований (п. Соловьёвск), а лёгкая (снег) на западную часть — на территорию водосбора оз. Доронинского. Соотношение концентраций дейтерия и кислорода-18 атмосферных осадков региона подчинено линейной зависимости, которая описывается уравнением

$$\delta D = 7,5\delta^{18}O + 1,8 (\text{‰}).$$

Изотопный состав подземных вод варьируется в относительно узком диапазоне и соответствует метеорным водам [7, 8].

Широкое варьирование химического состава, значений pH и минерализации озёрных вод предполагает существенные вариации их изотопного состава. Диапазон варьирования изотопных данных по значениям отношений кислорода-18 и дейтерия укладывается в рамки существующего ряда, определённого для континентальных бассейнов [9, 10]. Тяжёлая вода по кислороду принадлежит содовому солончатому оз. Уту-Нуур (14 г/л) и хлоридному рассолу оз. Горбунка (185 г/л). В последнем зафиксировано также максимальное обогащение вод и дейтерием. По средним оценкам в больших количествах кислород-18 накапливается в содовых озёрах, но в меньших количествах присутствует здесь дейтерий; относительно высокое его содержание приходится на хлоридные озёра.

Согласно данным, отражающим значения соотношений изотопов озёрной воды, видно, что в большинстве случаев менее минерализованные содовые озёра и более солёные хлоридные имеют близкие величины соотношений изотопов. Согласованность ($r > 0,9$) в распределении значений соотношений тяжёлых изотопов воды и её степени испарения

имеет место для хлоридных и сульфатных озёр и отсутствует для содовых (рис. 1), а это значит, что процесс формирования изотопного состава вод последних более сложный и не определяется только испарением.

Приняв фактическое значение соотношения дейтерия за результат, полученный за счёт испарения, была рассчитана по приведённому выше уравнению метеорных вод соответствующая величина, которая должна быть при испарении воды для кислорода-18. Величина изотопного сдвига вычислена по разности между измеренными и рассчитанными значениями. Полученные положительные числа указывают на обогащение воды тяжёлым изотопом, а отрицательные — на её обеднение.

Для изученных подземных вод кислородный сдвиг имеет как положительное, так и отрицательное значение. Озёра отличаются наличием исключительно положительных чисел с диапазоном варьирования от 1,3‰ (оз. Горбунка) до 5,4‰ (оз. Уту-Нуур). По средним оценкам величина кислородного сдвига максимальна для содовых и минимальна для хлоридных типов водоёмов. Причём относительно высокие его значения приходятся на озёра с $pH > 9,5$. Несмотря на разброс точек в целом, имеет место согласованность в распределении значений кислородного сдвига и pH с величиной аппроксимации $R^2 = 0,6$ (рис. 2).

Такая связь свидетельствует о возможности фракционирования кислорода воды в результате взаимодействия ее с алюмосиликатными минералами вмещающих горных пород, протекающего по реакции гидролиза, в ходе которого в раствор переходят ионы металлов и OH^- , а также последовательно, согласно законам термодинамики, выпадают из него вторичные минералы, с которыми вода приходит в равновесие [11].

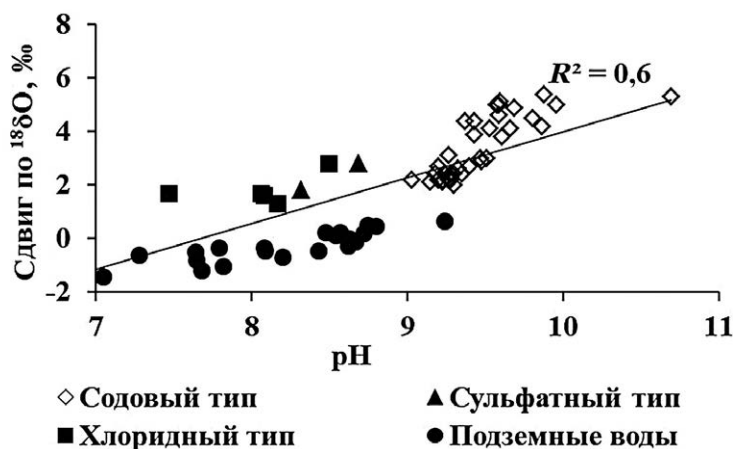
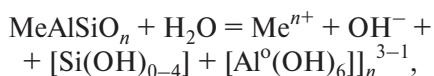


Рис. 2. Связь значений pH с величиной кислородного сдвига.

Таблица 2. Гидроизотопные характеристики (‰) оз. Доронинского в разные сроки опробования

Дата отбора проб	21.12.2015		12.03.2016		12.06.2016		05.01.2017		15.04.2017		22.08.2017	
Глубина, м	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	–5,5	–4,4	–5,9	–4,7	–5,5	–4,1	–4,9	–4,5	–6,6	–6,1	–5,4	–4,6
$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$	–57,8	–54,6	–57,4	–55,7	–56,4	–48,9	–55,3	–57,4	–66,3	–65,7	–62,4	–57,8
Сдвиг по ^{18}O	2,0	3,5	2,0	3,0	2,3	2,7	2,7	3,4	2,5	2,9	2,8	3,3

Возможность фракционирования изотопов воды, как и связь их с OH^- , вытекает, к примеру, из реакции У.Д. Келлера:



где n относится к неопределённым атомным соотношениям, 0 и t — соответственно к октаэдрическим и тетраэдрическим координатам, Me — катионы металлов, из которой следует, что чем дольше вода растворяет породу, тем выше pH раствора и тем шире набор вторичных минералов, гидратированных или включающих ионы воды [12].

Оценка термодинамических равновесий озёрных вод с основными минералами пород показала, что в составе вторичных минералов могут быть каолинит, гидрослюда, монтмориллониты, кальцит, доломит и др. Воды содовых озёр равновесны с ломонитом, пренитом и альбитом, которые обычно формируются в гидротермальных условиях. В хлоридных и сульфатных эта стадия вторичного минералообразования не достигается [13]. Из этого следует, что степень взаимодействия с алюмосиликатами для последних относительно небольшая. В то же время все без исключения озёрные воды неравновесны с первичными минералами основных пород, поэтому они могут растворяться и являться источниками тяжёлых изотопов.

При отсутствии данных по изотопному составу первичных и вторичных минералов района локализации озёр мы проанализировали изотопный состав воды содового меромиктического оз. Доронинского по глубине и в межсезонном разрезе (табл. 2). Водное питание озеро получает за счёт атмосферных осадков, пресных поверхностных и подземных вод, расходные статьи водного баланса представлены исключительно испарением [14]. Солёность воды по сезонам года и в межгодовой динамике в последнее десятилетие изменялась в пределах 15,8–36,2 г/л в верхнем слое и 28,0–37,5 г/л — в нижнем. Осадок пелитовых фракций донных отложений имеет смектит-каолинит-гидрослюдистый состав с примесью сульфидов железа и карбонатов доломит-анкеритовой и содовой групп.

Изотопный состав воды оз. Доронинского (см. табл. 2) характеризуется существенным утяжелением D и ^{18}O по сравнению с водами, участвующими в его солевом питании (D — 96‰ и ^{18}O — 12,5‰), и соответствует испаряющимся бассейнам. В межсезонье прослеживается симбатность изменений значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD , обусловленная процессами испарения, образования и таяния льда [15]. На возможность разделения изотопов в результате взаимодействия воды с алюмосиликатами указывает наличие кислородного сдвига, величина которого растёт с глубиной. Согласно [6], растворяемые водой первичные

алюмосиликаты имеют значение ^{18}O , равное 7–10‰, а формируемые аутигенные алюмосиликаты и карбонаты имеют уже более высокие значения 15–30‰, отсюда и вода, из которой формируются вторичные минералы, обогащается этим же изотопом. Из этого следует, что вода не просто растворяет породу, а активно её преобразует, при этом сама вступает в реакции, переходя в состав минеральных новообразований или растворённых соединений. Естественно ожидать, что в ходе химических реакций происходит фракционирование изотопов кислорода.

Источники финансирования. Исследования выполнены в рамках выполнения государственного задания и частично при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18–05–00104 “Геохимия озёр Восточного Забайкалья: гидрогеохимические условия формирования и их минеральные ресурсы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dansgaard W.* // *Tellus*. 1964. V. 16 № 4. P. 436–468.
2. *Seal R.R.* // *Lirnnol. and Oceanogr.* 1998. V. 43 № 6. P. 1251–1261.
3. *Isotope geochemistry* / H.D. Holland, K.K. Turekian Eds. L: Elsevier/Acade. Press, 2011. 739 p.
4. *Kloppmann W.* // *Chem. Geol.* 2002. V. 184. Iss. 1/2. P. 49–70.
5. *Никаноров А.М., Тарасов М.Г.* // Вод. ресурсы. 1987. № 3. С. 147–153.
6. *Ферронский В.И., Поляков В.А.* Изотопия гидросферы Земли. М.: Науч. мир, 2009. 632 с.
7. *Замана Л.В.* // Вестн. Бурят. гос. ун-та. Химия и физика. 2011. № 3. С. 17–19.
8. *Craig H.* // *Science*. 1961. V. 133. P. 1702–1703.
9. *Sofer Z., Gat J.R.* // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1975. V. 26. P. 179–186.
10. *Гуцало Л.К.* // *Геохимия*. 1980. № 11. С. 1734–1746.
11. *Келлер У.Д.* / *Геохимия литогенеза*. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С 85–197.
12. *Алексеев В.А., Рыженко Б.Н., Шварцев С.Л. и др.* Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода. Т. 1. Система вода–порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 244 с.
13. *Борзенко С.В., Замана Л.В., Исупов В.П., Шацкая С.С.* // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2017. Т. 25. № 5. С. 479–488.
14. *Борзенко С.В., Замана Л.В., Букаты М.Б.* // *Гидрогеохимия осадочных бассейнов: Труды Российской научной конференции*. Томск: Изд-во НТЛ, 2007. С. 235–239.
15. *Замана Л.В.* // *Успехи современного естествознания*. 2014. № 9. Ч. 2. С. 101–104.

ISOTOPIC COMPOSITION OF WATER OF SALT LAKES IN EASTERN TRANSBAIKALIA

Sv. V. Borzenko

*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Chita, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS A.G. Degermendzhi April 13, 2018

Received April 23, 2018

The isotope composition of the natural waters of the Eastern Transbaikalia is studied. It is established that the water of the soda lakes is more enriched with oxygen-18, but in smaller — with deuterium. It is shown that the enrichment of the waters of salt lakes with heavy isotopes is due not only to the evaporation process, but to the interaction of water with the rock. The participation of the reactions of hydrolysis of aluminosilicates in the fractionation of oxygen is confirmed by the direct dependence of the magnitude of the oxygen shift on pH, the value of which depends on the degree of such interaction.

Keywords: water isotopes, oxygen shift, water interaction with aluminosilicates.