

Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н., Борисова Н.Н.
Институт геохимии окружающей среды НАН Украины

МОНИТОРИНГ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА ПРИРОДНЫХ ВОД БАССЕЙНА ДНЕПРА (КИЕВ)

Изучено изменение изотопного состава (за время годового цикла) вод, отобранных из различных природных источников: водотоков и скважин бассейна р. Днепр, сезонных осадков в виде дождя и снега. Общим для них является летне-осеннее утяжеление и зимне-весеннее облегчение H и O, но при этом каждый источник, несмотря на возможную их связь, имеет свою специфику. Полученные результаты можно использовать при определении степени закрытости водных систем.

Введение

Изотопное изучение природных вод на Украине, в основном, носит эпизодический характер. По сути, первые сведения по изотопному составу водорода и кислорода таких вод Украины приведены в обобщающей монографии В.Е. Ветштейна [1]. Более чем скудную информацию об изотопном составе водорода воды в Днепре также находим в работе Ферронского В.И. и др. [4]. Изотопный состав водорода и кислорода подземных вод Карпатского региона охарактеризован В.В. Колодием и И.М. Койновым [3]. В 1979 году Ю.Н. Демиховым (при участии Ф.И. Жукова) отобран и проанализирован на дейтерий огромный массив водных проб из различных источников (водотоки, родники, колодцы, скважины, всего 163 пробы) района урановых месторождений Кировоградского блока. Часть проб (14) были взяты в конце мая (26—27.05) в зоне Южного Полесья, но основное опробование проведено 18-24 июля, т.е. в наиболее жаркое и засушливое время года, в условиях лесостепной и степной ландшафтно-геохимических зон. Тогда же (1979—80 годы) им были получены единичные замеры значений δD воды в Днепре в районе Киева.

Обобщение и анализ полученных результатов [2] привели к пониманию необходимости систематических исследований такого рода. Но цель, которую мы ставили, планируя эти исследования, шире. Кроме системного подхода, предполагающего увеличение мониторинга до годового цикла с определением изотопного состава обеих составляющих природных вод, это также получение достоверных критериев для интерпретации более раннего массива данных по дейтерию. Учитывая ландшафтно-геохимическое положение Киева в северной лесостепной зоне и (в геотектоническом плане) в пределах северо-восточного склона Украинского щита, новые результаты не только могут быть сопоставлены с прежними, но и существенно дополняют их. Вместе с тем, большая разница во времени опробования (30 лет) позволяет оценить возможные изотопные изменения природных вод за этот период.

Нынешний годовой мониторинг проведен в период с 22.05.2009 по 23.05.2010. и включил определение изотопного состава водорода и кислорода воды из 4-х источников бассейна р. Днепр, а также периодический отбор и изотопное исследование воды атмосферных осадков – дождя и снега (всего 60 проб). Среди исследуемых источников: два открытых водотока (оба в Гидропарке) – Венецианская протока в районе пешеходного моста, правый берег и фарватер Днепра, левый берег в 100 м ниже моста метро, а также два бювета – в Гидропарке и в районе метро «Святошино» (рис. 1). Отбор проб сопровождался фиксацией погодных условий и атмосферной температуры. Значения δD и $\delta^{18}O$ (табл.1) определялись по принятой методике [6, 7] с точностью измерения относительно стандарта SMOW $\pm 4 \text{ ‰}$ и $\pm 0,5 \text{ ‰}$ соответственно. Что касается состава опробованных подземных вод, то мы располагаем лишь отрывочными сведениями о воде из бювета в Гидропарке,

содержащей (мг/дм^3) до 350 хлоридов, до 500 сульфатов и до 1000 сухого остатка, т.е. имеющей существенно сульфатно-хлоридный состав.

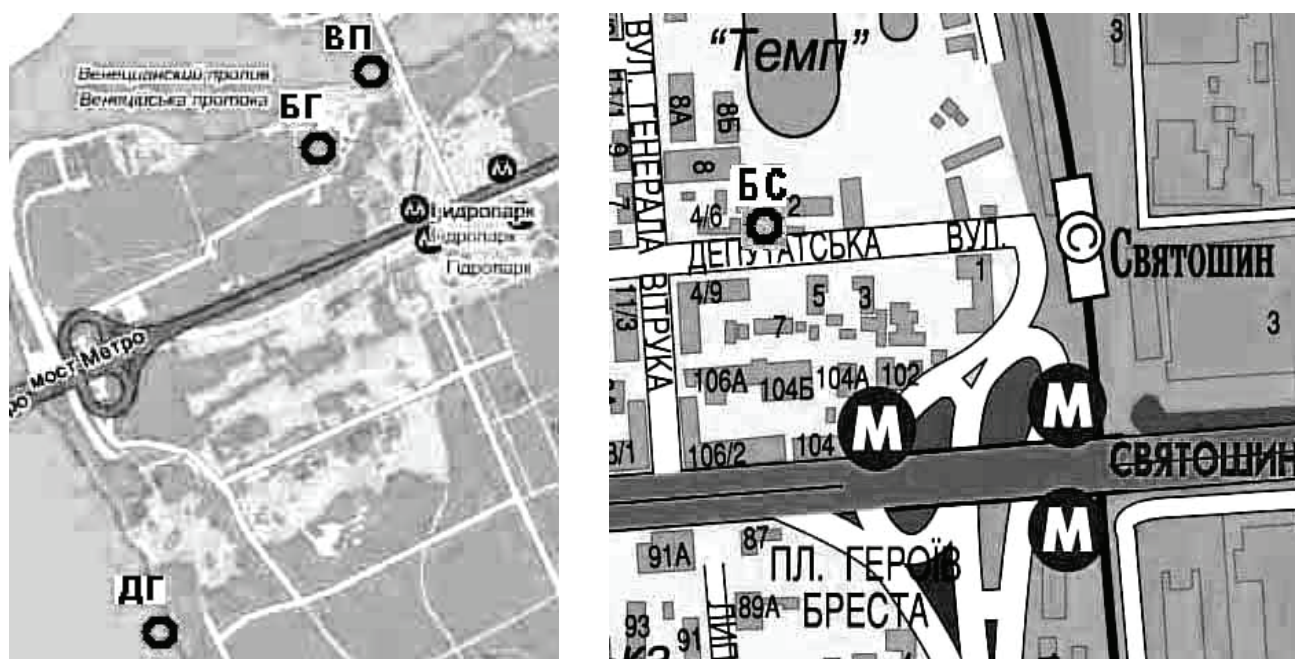
Ландшафтно-геохимические и геологические условия района

В геотектоническом отношении, согласно новейшим построениям [8], район опробования относится к северо-восточному склону Украинского щита, являясь северным продолжением структур Росинско-Тикичского или Белоцерковского (архейского гранит-амфиболитового) блока вблизи границы с Днепровско-Донецкой впадиной.

С точки зрения ландшафтного районирования Украинского щита [9, 10] он принадлежит северной лесостепной ландшафтно-геохимической зоне, завершая северную часть Приднепровского поднятия и переходя в пониженную равнину левобережного Приднепровья. Если отнести левобережье Днепра к Днепровско-Донецкой впадине, то это будет крайняя восточная («террасовая» [9]) ее полоса.

В пределах района наблюдается фациальная смена (в рамках бучакской свиты эоцена) континентальных (аллювиальных) угленосных отложений, характерных для Приднепровского поднятия, более молодыми морскими песчано-глинистыми осадками (палеогеновая трансгрессия [8, 11]). Эоценовые осадки перекрываются олигоценными существенно глауконитовыми песчано-глинистыми (харьковского уровня) образованиями и неоген-четвертичными отложениями. В составе последних наиболее распространены неогеновые пески полтавской свиты и четвертичные лессовидные суглинки.

Из числа многочисленных водоносных горизонтов, обеспечивающих функционирование системы подземных вод в этом районе, особо следует выделить пески бучакского, харьковского и полтавского возраста [9]. Среди левых притоков Днепра отметим Десну, питающую Венецианскую протоку. Т.е. серии проб ВП (Венецианская протока) и ДГ (главный фарватер Днепра), по сути, представляют разную воду.



а

б

Рис. 1. Расположение источников опробования природных вод

а – Гидропарк: ВП – Венецианская Протока; ДГ – фарватер Днепра; БГ – бювет.

б – Район станции метро Святошино, ул. Депутатская: БС – бювет.

Судя по годовым наблюдениям, район мониторинга, как и лесостепная зона в целом [10], характеризуется переменной влажностью. Период с 20.05 по 30.09 проявился осадками в виде периодических грозовых ливней, которые способствовали преобладающему развитию поверхностных стоков, в меньшей степени инфильтрации и почти всегда сопровождались заметным снижением температуры воздуха. Фоном (между циклонами) была сухая и солнечная, теплая или жаркая погода. Аномальная жара ($>30\text{ }^{\circ}\text{C}$) наблюдалась с 26.06 по 19.08, в это время испарение определенно преобладало над осадками; температурный максимум (до $33\text{ }^{\circ}\text{C}$) фиксировался 16.07—07.08.

В период с 01.10. по 13.12. в основном умеренно сухо, редко туманы, морось, дожди, но постепенно, начиная со второй половины ноября, влажность увеличивается – туманы, дожди, иногда со снегом, осадки явно преобладают над испарением. Также постепенно опускается температура: до $+17 - +6^{\circ}\text{C}$ в октябре-ноябре и до $+10 - 0^{\circ}\text{C}$ в ноябре-декабре. С 13.12 по 25.02 погода умеренно морозная ($-5...-15^{\circ}\text{C}$) и снежная; облачно с прояснениями и оттепелями ($-1...+2^{\circ}\text{C}$). Преобладают южные циклоны со снегом (в основном с 18.12 по 22.02). Температурный минимум приходится на январь ($-15...-20^{\circ}\text{C}$).

Период с 25.02 по 31.03. характеризуется снеготаянием и ледоходом (конец февраля); погода преимущественно пасмурная с легкими туманами, в конце марта – чаще солнечная, сухая и теплая. Температура на уровне $-1...0^{\circ}\text{C}$, к концу марта постепенно доходит до 10°C . Уровень воды в Днепре повышается, достигая максимального в начале апреля. С 01.04 по 23.05 преобладает солнечная сухая погода; в апреле – переменная облачность и кратковременные дожди, температура утром $+10 - +12$, днем $+15 - 20^{\circ}\text{C}$; в мае грозовые дожди, температура достигает $+20 - 25^{\circ}\text{C}$. Повышенный уровень воды в Днепре сохраняется.

Изотопный состав водорода и кислорода природных вод

Полученные результаты, с учетом как источников (открытых водотоков и скважин), так и атмосферных осадков (табл. 1, 2), характеризуют годовой цикл круговорота воды.

Таблица 1. Изотопный состав Н и О метеорных вод бассейна р. Днепр, 2009-2010 гг.

| № п/п | № пробы | T, °C | Погодные условия | D, ppm | δD , ‰ | $\delta^{18}\text{O}$, ‰ |
|-------|--------------|-------|--|--------|----------------------|---------------------------|
| 1 | ВП-22.05.09. | 20-23 | В течение нескольких дней сохранялась устойчиво сухая, солнечная и теплая погода. | 145,5 | -66 | -8,9 |
| 2 | ДГ-22.05.09. | - | | 146,3 | -61 | -8,8 |
| 3 | БГ-22.05.09. | - | | 144,5 | -72 | -8,4 |
| 4 | БС-22.05.09. | - | | 144,5 | -72 | -8,0 |
| 5 | Дж-03.06.09. | 18 | Циклон со Скандинавии – дожди. | 147,1 | -55 | -1,8 |
| 6 | Дж-07.06.09. | 23 | Циклон с Балкан – бури, грозы | 151,1 | -30 | -3,5 |
| 7 | ВП-08.06.09. | 25-27 | После дождя 07.06 установилась сухая и жаркая погода, солнечно. | 147,0 | -57 | -7,7 |
| 8 | ДГ-08.06.09. | - | | 145,9 | -63 | -8,8 |
| 9 | БГ-08.06.09. | - | | 146,4 | -60 | -7,5 |
| 10 | БС-09.06.09. | - | | 145,5 | -66 | -9,2 |
| 11 | Дж-26.06.09. | 32 | Дожди с похолоданием, затем жара. | 151,3 | -28 | -5,5 |
| 12 | ВП-16.07.09. | До 33 | Сухо, солнечно, жарко. До этого в июле периодические дожди, грозы. | 146,9 | -58 | -7,8 |
| 13 | ДГ-16.07.09. | - | | 148,0 | -50 | -7,7 |
| 14 | БГ-16.07.09. | - | | 145,3 | -67 | -8,7 |
| 15 | БС-16.07.09. | - | | 146,4 | -60 | -7,3 |
| 16 | Дж-08.08.09. | 18-20 | Гроза, резкое похолодание. | 147,7 | -52 | -7,7 |
| 17 | ВП-19.08.09. | 20 | 18.08 вечером – гроза, дождь. 19.08 – солнечно, сухо, прохладно. До этого сухо, жарко, $>30^{\circ}\text{C}$. | 148,8 | -45 | -6,8 |
| 18 | ДГ-19.08.09. | - | | 147,8 | -51 | -7,3 |
| 19 | БГ-19.08.09. | - | | 145,8 | -64 | -8,2 |
| 20 | БС-19.08.09. | - | | 143,9 | -76 | -9,1 |
| 21 | ВП-14.09.09. | 23-25 | В основном сухо, тепло, солнечно, иногда переменная облачность. | 146,9 | -58 | -6,8 |
| 22 | ДГ-14.09.09. | - | | 147,1 | -46 | -8,3 |
| 23 | БГ-14.09.09. | - | | 145,6 | -65 | -7,8 |
| 24 | БС-14.09.09. | - | | 145,0 | -69 | -8,3 |

| | | | | | | |
|----|--------------|---------|--|-------|------|-------|
| 25 | ВП-23.09.09. | 22-24 | Сухо, солнечно, переменная облачность. 15.09 – гроза с дождем. | - | - | -7,5 |
| 26 | ДГ-23.09.09. | - | | - | - | -4,5 |
| 27 | БГ-23.09.09. | - | | - | - | -8,5 |
| 28 | БС-23.09.09. | - | | - | - | -6,3 |
| 29 | Дж-11.10.09. | 17 | Дождь северо-западный, краткий. | 152,5 | -21 | -5,3 |
| 30 | ВП-09.11.09. | 6 | Октябрь-ноябрь: умеренно сухо, редкие дожди. 09.11 – пасмурно, туман, морось. | 145,9 | -63 | -7,2 |
| 31 | ДГ-09.11.09. | - | | 147,1 | -55 | -7,9 |
| 32 | БГ-09.11.09. | - | | 146,2 | -62 | -8,1 |
| 33 | БС-09.11.09. | - | | 147,8 | -51 | -6,7 |
| 34 | Дж-15.11.09. | 11 | Осенний затяжной дождь. | 141,6 | -91 | -12,5 |
| 35 | ВП-13.12.09. | -9...-7 | Ноябрь-декабрь: влажно, пасмурно, туман, морось, дождь-снег. В декабре тепло, +10-0°C, 13 декабря – ясно, морозно. | 146,2 | -62 | - |
| 36 | ДГ-13.12.09. | - | | 145,1 | -68 | -8,1 |
| 37 | БГ-13.12.09. | - | | 144,3 | -73 | -9,1 |
| 38 | БС-13.12.09. | - | | 144,5 | -72 | -8,1 |
| 39 | Сн-18.12.09. | -10 | Циклон с Балкан, снег. | 128,1 | -178 | -21,6 |
| 40 | ВП-21.01.10. | -10 -12 | Январь снежный, умеренно холодный, -5...-15 (до -20°C), с оттепелями. 21 января – пасмурно, морозно, легкий снег. | 144,9 | -70 | -8,9 |
| 41 | ДГ-21.01.10. | - | | 144,9 | -70 | -9,5 |
| 42 | БГ-21.01.10. | - | | 144,5 | -72 | - |
| 43 | БС-21.01.10. | - | | 145,5 | -66 | -8,7 |
| 44 | Сн-19.02.10. | +2 | Пасмурно, ветер с юго-востока, снег. | 127,5 | -181 | -11,2 |
| 45 | Сн-22.02.10. | 0...-1 | Циклон с юго-запада, метель. | 138,5 | -111 | -13,7 |
| 46 | ВП-01.03.10. | 0...-1 | Конец февраля – снеготаяние, Днепр очистился ото льда. 01.03. – пасмурно, легкий туман. | 144,5 | -72 | -9,2 |
| 47 | ДГ-01.03.10. | - | | 144,0 | -76 | -9,5 |
| 48 | БГ-01.03.10. | - | | 144,3 | -73 | -9,3 |
| 49 | БС-01.03.10. | - | | 145,5 | -67 | -9,4 |
| 50 | ВП-01.04.10. | 12 | Последние дни марта – солнечно, тепло. 1 апреля: утром сухо, затем морось. Максимальный уровень воды в Днепре. | 145,1 | -68 | -9,9 |
| 51 | ДГ-01.04.10. | - | | 145,5 | -66 | -9,7 |
| 52 | БГ-01.04.10. | - | | 145,3 | -67 | -8,7 |
| 53 | БС-01.04.10. | - | | 145,1 | -68 | -9,9 |
| 54 | ВП-18.04.10. | 11-16 | В апреле переменная облачность, краткие дожди. 18-19.04 – сухо, солнечно, утром +11, днем +16°C. | - | - | -11,0 |
| 55 | ДГ-18.04.10. | - | | 142,2 | -87 | -10,5 |
| 56 | БС-19.04.10. | - | | 144,6 | -71 | -9,0 |
| 57 | ВП-23.05.10. | 23 | Май – грозовые дожди, паводок, уровень воды в Днепре повышенный. 22-23.05 – сухо, тепло. | 145,1 | -68 | -9,1 |
| 58 | ДГ-23.05.10. | - | | 145,1 | -78 | -10,5 |
| 59 | БГ-23.05.10. | - | | 145,1 | -68 | -9,0 |
| 60 | БС-23.05.10. | - | | 145,1 | -68 | -10,4 |

Примечание: ВП – Венецианская протока, ДГ – Днепр в Гидропарке, БГ – бювет в Гидропарке, БС – бювет в Святошино, Дж – дождевая вода, Сн – снег; цифровые обозначения – дата взятия пробы.

Таблица 2. Сравнение значений δD и $\delta^{18}O$ воды источников и атмосферных осадков годового цикла, (‰).

| Дата | T _{атм.} °C | Венецианск. Протока | | Днепр Гидропарк | | Бювет Гидропарк | | Бювет Святошино | | Атмосферн. Осадки | |
|----------|----------------------|---------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-------------------|----------------|
| | | δD | $\delta^{18}O$ | δD | $\delta^{18}O$ | δD | $\delta^{18}O$ | δD | $\delta^{18}O$ | δD | $\delta^{18}O$ |
| 22.05.09 | 20-23 | -66 | -8,9 | -61 | -8,8 | -72 | -8,4 | -72 | -8,0 | | |
| 03.06.09 | 18 | | | | | | | | | -55 | -1,8 |
| 07.06.09 | 23 | | | | | | | | | -30 | -3,5 |
| 08.06.09 | 25-27 | -57 | -7,7 | -63 | -8,8 | -60 | -7,5 | -66 | -9,2 | | |
| 26.06.09 | 32 | | | | | | | | | -28 | -5,5 |
| 16.07.09 | 32 | -58 | -7,8 | -50 | -7,7 | -67 | -8,7 | -60 | -7,3 | | |
| 08.08.09 | 18-20 | | | | | | | | | -52 | -7,7 |
| 19.08.09 | 20 | -45 | -6,8 | -51 | -7,3 | -64 | -8,2 | -76 | -9,1 | | |
| 14.09.09 | 23-25 | -58 | -6,8 | -46 | -8,3 | -65 | -7,8 | -69 | -8,3 | | |
| 23.09.09 | 22-24 | - | -7,5 | - | -4,5 | - | -8,5 | - | -6,3 | | |
| 11.10.09 | 17 | | | | | | | | | -21 | -5,3 |
| 09.11.09 | 6 | -63 | -7,2 | -55 | -7,9 | -62 | -8,1 | -51 | -6,7 | | |
| 15.11.09 | 11 | | | | | | | | | -91 | -12,5 |
| 13.12.09 | -9...-7 | -62 | - | -68 | -8,1 | -73 | -9,1 | -72 | -8,1 | | |

| | | | | | | | | | | | |
|----------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| 18.12.09 | -10 | | | | | | | | | -178 | -21,6 |
| 21.01.10 | -10...-12 | -70 | -8,9 | -70 | -9,5 | -72 | - | -66 | -8,7 | | |
| 19.02.10 | +2 | | | | | | | | | -181 | -11,2 |
| 22.02.10 | -1...0 | | | | | | | | | -111 | -13,7 |
| 01.03.10 | -1...0 | -72 | -9,2 | -76 | -9,5 | -73 | -9,3 | -67 | -9,4 | | |
| 01.04.10 | +12 | -68 | -9,9 | -66 | -9,7 | -67 | -8,7 | -68 | -9,9 | | |
| 18.04.10 | 11-16 | - | -11,0 | -87 | -10,5 | - | - | -71 | -9,0 | | |
| 23.05.10 | 23 | -68 | -9,1 | -78 | -10,5 | -68 | -9,0 | -68 | -10,4 | | |
| Среднее | | -62,4 | -8,4 | -64,2 | -8,5 | -67,5 | -8,5 | -67,2 | -8,5 | -83,0 | -9,2 |
| n | | 11 | 12 | 12 | 13 | 11 | 11 | 12 | 13 | 9 | 9 |

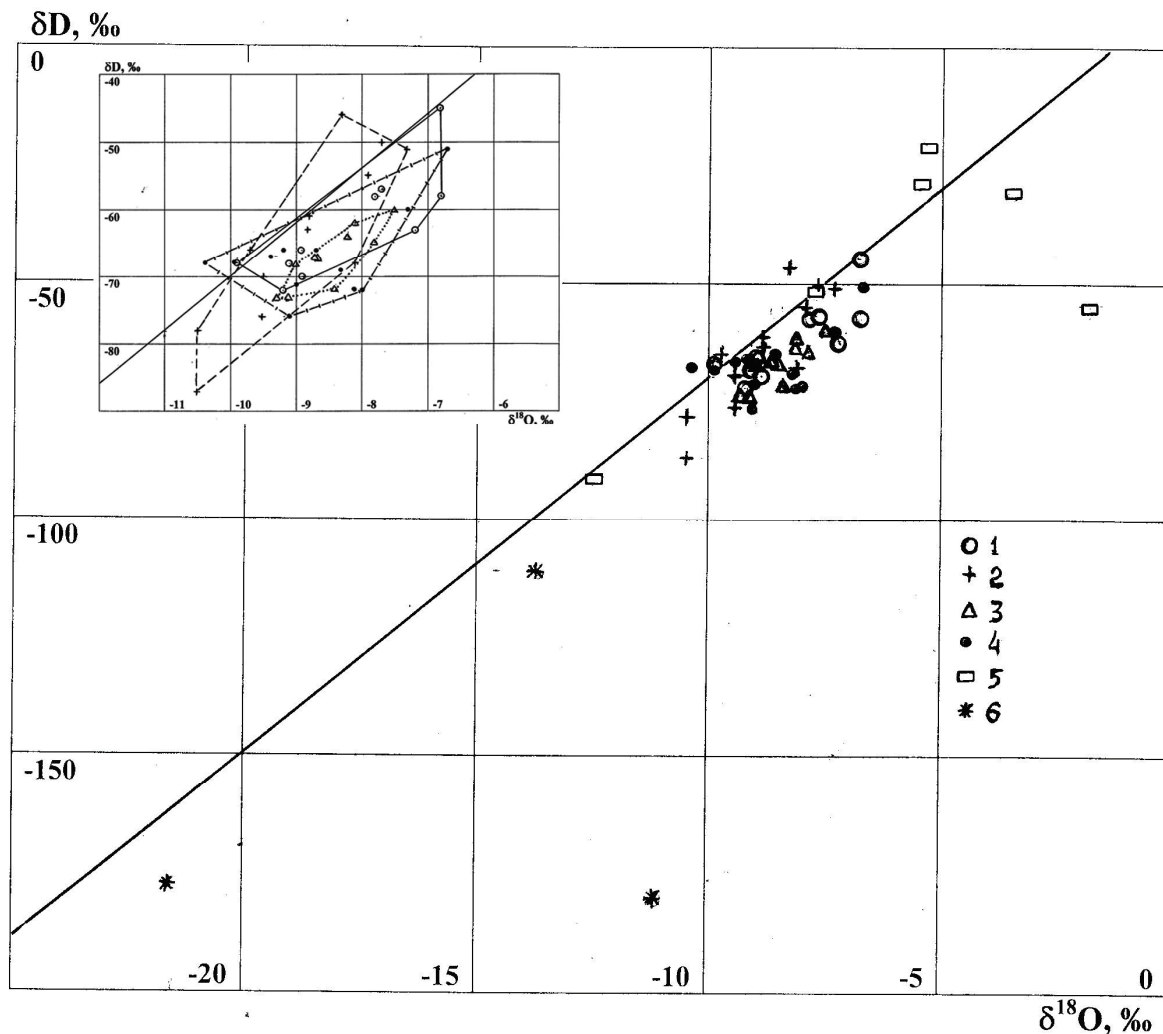


Рис. 2. Зависимость между величинами δD и $\delta^{18}O$ различных источников природных вод

На вставке представлен фрагмент общего графика применительно к водам 4-х источников (рис. 4). Диагональная линия показывает изотопный состав метеорных вод согласно уравнению Крейга [13]: $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$ (‰). Условные обозначения: 1 – Венецианская протока (ВП). 2 – Главное русло р. Днепр в Гидропарке (ДГ). 3 – Бювет Гидропарка (БГ). 4 – Бювет Святошино (БС). 5 – Дождевая вода (Дж). 6 – Снег (Сн).

Значения δD (‰) воды 4-х источников изменяются в пределах от -87 до -45, среднее по 46 пробам -65,3. По сравнению с водой 23-х источников северной лесостепной ландшафтно-геохимической зоны, опробованных в 1978 г., т.е. более 30 лет тому назад (от -96 до -54, среднее -82,3 [2]), нынешние пробы в среднем на 17 ‰ обогащены дейтерием при абсолютно идентичном разбросе в 42 ‰. Более корректное сравнение данных 1978 года с

летними пробами 2009 года (-76...-45, среднее -59,8) еще более усиливает эффект утяжеления воды по дейтерию.

Интерес представляет также сопоставление нынешних данных с опубликованными результатами прошлых лет по дейтерию вод бассейна Днепра, с учетом отбора проб именно в летний период (табл. 3). Время отбора 1964-1978 гг., место отбора – бассейн р. Днепр от Киева до района Кременчугского водохранилища, количество проб 14, включая непосредственно Днепр (2), приток Днепра (1), восходящий источник (1), колодцы (9), скважина (1). Вариации δD (‰) -96...-55; среднее -82,1, т.е. результаты почти полностью совпадают с таковыми для вод северной лесостепи. Немного изменит их и учет трех проб воды Днепра, взятых весной и зимой 1979-80 гг.: тот же диапазон, среднее -80,5. Таким образом, по дейтерию вода опробованных летом 2009 г. источников в среднем на 18,1 ‰ тяжелее воды бассейна Днепра, взятой в летний период 1964-1978 гг.

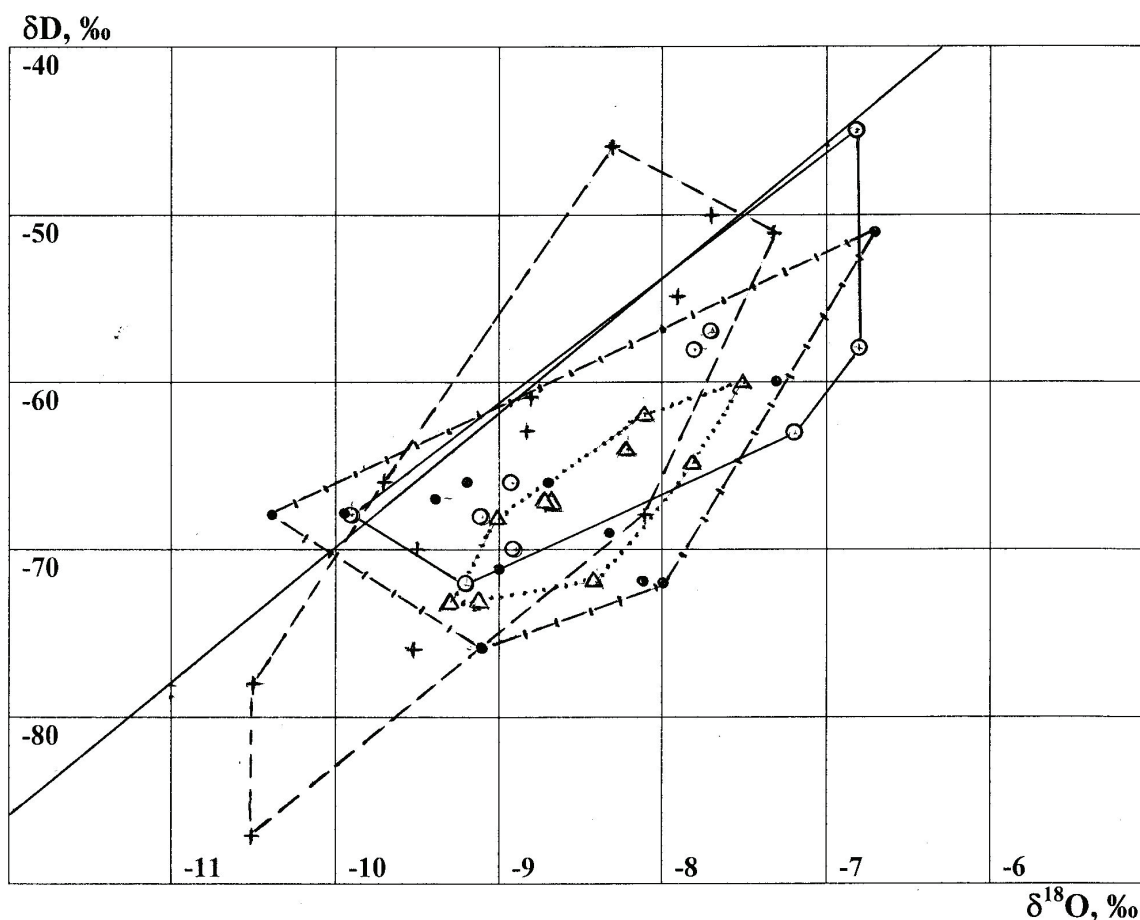


Рис. 3. Фрагмент графической зависимости между величинами δD и $\delta^{18}O$ природных вод бассейна реки Днепр (детализация рис. 2)

Обозначения фигуративных точек аналогичны рис. 3. Контуры полей воды источников: ВП – сплошная линия (+0,82); ДГ – пунктир (+0,78); БГ – точечный контур (+0,99); БС – штрих-пунктир (+0,55). В скобках приведены коэффициенты корреляции (r) между δD и $\delta^{18}O$.

Что касается изотопного состава кислорода воды, то сопоставление нынешних результатов с данными ранних исследований практически исключается по причине недостатка последних. Так, в работе В. Е. Ветштейна [1] находим измерения $\delta^{18}O$ (‰) только в двух местах, относящихся к нашему району (табл. 3), эти измерения кислорода воды в Десне и Днепре 1964-69 гг. (-10,9 и -9,0 соответственно) входят в диапазон значений $\delta^{18}O$ 2009-10 гг. (-11,0...-4,5; среднее по 49 пробам -8,5). Можно отметить близость этих

измерений соответственно минимальным изотопным соотношениям кислорода воды в мартовской пробе ВП (-11,0) и в среднем в воде ДГ (-8,5).

Полученные данные графически (рис. 2) вполне соответствуют изотопному составу метеорных вод согласно уравнению Крейга: $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$ (‰) и также, как основной массив метеорных поверхностных вод в основополагающей работе Х.П. Тейлора [13], в среднем совпадают с идентичной прямой, отвечающей уравнению $\delta D = 8\delta^{18}O + 5$ (‰). Что касается так называемых «погребенных» формационных вод, то изученные нами воды бассейна р. Днепр (в особенности воды бьюетов, т.е. подземные) близки к исходным (метеорным) составляющим вод бассейнов р. Иллинойс и оз. Мичиган США, расположенных на сходных с Украиной средних широтах.

Проведенные исследования, кроме того, подтверждают сделанный нами ранее вывод [2] об относительно утяжеленной (по дейтерию) воде открытых водотоков по сравнению с глубинными источниками. Судя по усредненным данным (δD), приведенным в табл. 2, вода Венецианской протоки и Днепра систематически тяжелее воды обеих скважин, хотя различия не столь существенны, как обнаруженные в более южном регионе. Сказанное наглядно иллюстрируется и положением полей вод исследованных источников на увеличенном фрагменте диаграммы $\delta D - \delta^{18}O$ (рис. 3). Особенно отчетливо это видно при сравнении воды Венецианской протоки (ВП) и расположенного рядом с ней бьюета (БГ). Т.е. эффект испарения в районе Киева проявлен слабее, чем в Кировоградском регионе, что может быть связано не только с климатическими различиями, но и с масштабом самих водотоков.

Таблица 3. Изменения сезонных значений δD и $\delta^{18}O$ (‰) природных вод Украины.

| Источник | Дата | Весна (-1...+23°) | | Лето (+18-33°) | | Осень (+6-25°) | | Зима (-20...+2°) | |
|----------|-----------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|----------------|
| | | δD | $\delta^{18}O$ | δD | $\delta^{18}O$ | δD | $\delta^{18}O$ | δD | $\delta^{18}O$ |
| Дн-К | 1964 | | | -61,0 | -9,0 | | | | |
| Дс-Ч | 1969 | | | -77,0 | -10,9 | | | | |
| Дн | 1975 | | | -81,4 | - | | | | |
| Дн-П1 | 1978 | | | -96,0 | - | | | | |
| Дн-П2 | То же | | | -88,0 | - | | | | |
| Дн-П3 | То же | | | -85,4 | - | | | | |
| Дн-П4 | То же | | | -55,0 | - | | | | |
| П1-1а | 1978 | | | -85,0 | - | | | | |
| П1-1б | То же | | | -54,5 | - | | | | |
| Дн-К* | 1979-1980 | -81,0 | - | | | | | -69,0 | - |
| ВП | 2009-2010 | -68,5 | -9,6 | -53,3 | -7,4 | -60,5 | -7,2 | -66,0 | -8,9 |
| ДГ | То же | -73,6 | -9,8 | -54,7 | -7,9 | -50,5 | -6,9 | -69,0 | -8,8 |
| БГ | То же | -70,0 | -8,9 | -63,7 | -8,1 | -63,5 | -8,1 | -72,5 | -9,1 |
| БС | То же | -69,2 | -9,3 | -67,3 | -8,5 | -60,0 | -7,1 | -69,0 | -8,4 |
| Дж, Сн | То же | - | - | -41,2 | -4,6 | -56,0 | -8,9 | -156,7 | -15,5 |

Примечание. В скобках указаны сезонные интервалы погодной температуры в период годового мониторинга 2009-2010 гг. Пробы: Дн-К – Днепр, Киев, Дс-Ч – Десна, Чернигов (В.Е. Ветштейн [1]). Дн – Днепр, место и время взятия пробы неизвестны (В.И. Ферронский и др. [6]). Дн-П1 – Днепр, правобережье в районе Кременчугского водохранилища, скважина; Дн-П2 – там же, родник; Дн-П3 – там же, колодцы (среднее по 9); Дн-П4 – там же, водоток р. Тясмин (Ю.Н. Демихов [2]). Дн-К* – Днепр, Киев (Ю.Н. Демихов [2]). П1-1а – Северная лесостепная зона (колодцы, скважины, родники, 21 проба); П1-1б – то же (водотоки, 2 пробы) (Ю.Н. Демихов [2]). ВП, ДГ, БГ, БС, Дж, Сн – пробы годового мониторинга (табл. 1).

По этой же причине, возможно, вода Венецианской протоки систематически тяжелее (по дейтерию) воды Днепра, тем более что в районе Чернигова деснянская вода значительно легче (табл. 3). Значения $\delta^{18}O$ во всех четырех источниках в среднем практически одинаковы, т.е. кислород с точки зрения изотопного критерия природных процессов, по-видимому, менее чувствителен, чем водород.

Годовой цикл изменения изотопного состава водорода и кислорода вод проявлен для всех изучаемых источников, хотя и несколько по-разному (табл. 2, рис. 4).

В открытых водотоках он проявился летне-осенним утяжелением Н и О вод и зимне-весенним их облегчением, также по обоим элементам. Некоторое расхождение экстремальных значений δD и $\delta^{18}O$ во времени, вероятно, связано с разновременным воздействием на источники вод (Десну и Днепр) одних и тех же природных факторов, а именно сезонного изменения фазового состава вод и атмосферных осадков.

Так в Венецианской протоке в конце мая – начале июня 2009 г. вода заметно утяжеляется по обоим элементам, максимум значений δD и $\delta^{18}O$ достигается к середине августа, в течение осени, начиная с середины сентября, и зимы она постепенно облегчается (также по обоим элементам). Минимум значений δD воды приходится на начало марта, а $\delta^{18}O$ – на середину апреля 2010 г., в целом совпадая с весенним паводком. Отметим, что вода «экстремальных» проб (август и апрель) в точности соответствует линии метеорных вод (рис. 3), тогда как в переходных состояниях по соотношению δD и $\delta^{18}O$ она смещается вправо от этой линии, т.е. равновесие параметров нарушается.

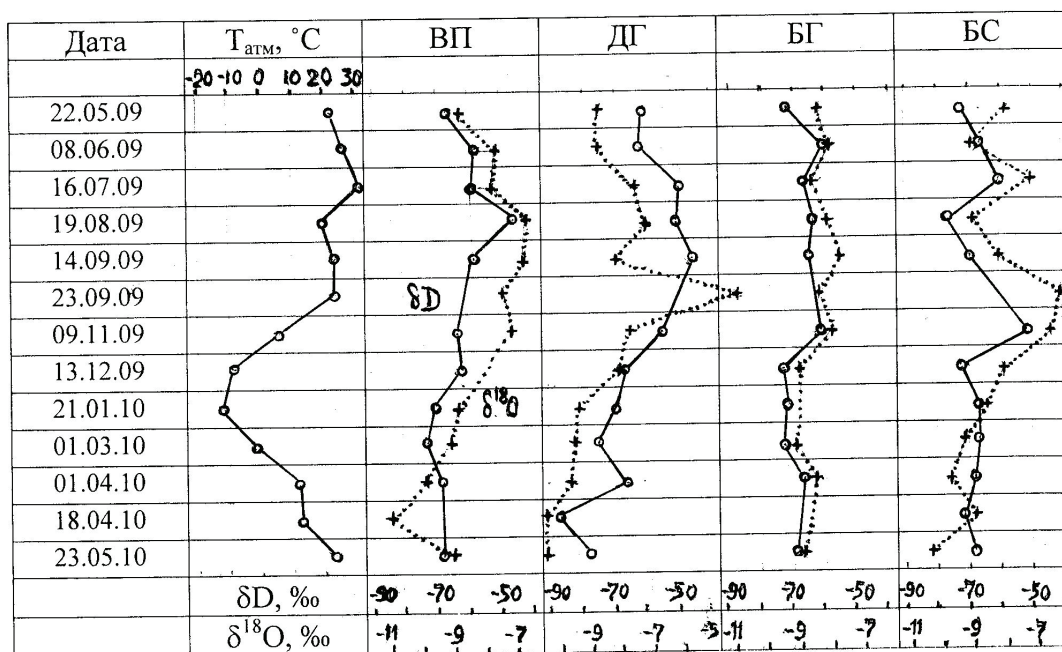


Рис. 4. Соотношение δD (сплошные линии) и $\delta^{18}O$ (точечные линии) природных вод в исследуемых источниках бассейна реки Днепр (г. Киев), а также изотопных параметров с атмосферной температурой ($^{\circ}\text{C}$) в этом районе.

В воде Днепра повышение содержания легких изотопов (против и ^{16}O) также происходит в зимние и весенние месяцы. Но минимум значений δD приходится на середину апреля 2010 г., смещаясь относительно минимума ВП более чем на месяц, существенно облегченной по дейтерию вода остается и в течение мая. Минимум $\delta^{18}O$ воды фиксируется в апреле-мае 2010 г. Повышение в воде количества тяжелых изотопов (дейтерия и ^{18}O) совпадает с летними и осенними месяцами 2009 г., причем максимум по обоим элементам также смещен относительно ВП – на сентябрь (с «запаздыванием» по кислороду). Т.е. экстремальные точки воды в Днепре смещены относительно Десны.

Утяжеление воды открытых водотоков в наиболее жаркий и засушливый период года может быть связан с двумя основными причинами. Первая причина, а именно эффект испарения, была проанализирована нами ранее [2]. Подчеркнем только то, что уже отмечалось выше. В цитируемой работе исследовалась вода, района кировоградских

урановых месторождений, относящегося к значительно более южной области перехода лесостепного и степного ландшафтов с очевидным усилением континентальных аридных факторов климата. Район же нынешнего мониторинга принадлежит к северной лесостепной ландшафтно-геохимической зоне, притом к северной ее части с более влажным климатом, интенсивность испарения здесь существенно ниже.

Второй причиной, является смешение речной воды с атмосферными осадками, которые в этот период проявлены дождевыми циклонами. Как показало исследование дождевой воды в период с 03.06 2009 по 11.10.2009, последней присуще утяжеление как по водороду, так и (хотя и в меньшей степени) по кислороду. Значения δD и $\delta^{18}O$ (‰) варьируют в пределах $-55 \dots -21$ (среднее по 5 пробам $-37,2$) и $-7,7 \dots -1,8$ (среднее $-4,8$) соответственно. Степень утяжеления, по-видимому, обусловлена долей в составе осадков испарений морской воды. Во всяком случае, дождевая вода циклонов с Балкан и Скандинавии в равной степени обогащена D и ^{18}O ; соответственно: -30 ; $-3,5$ ‰ и (в среднем по 2 замерам) -38 ; $-3,6$ ‰. При этом деснянская вода (пробы серии ВП) в связи с меньшим общим объемом утяжеляется быстрее. Действенными, по всей вероятности, являются оба названных процесса.

Причинами облегчения воды этих же водотоков в весенний период являются как снижение степени испарения, так и максимальное проявление снеготаяния и, соответственно, добавление паводковых вод. Зимние осадки в период с 15.11.2009 по 22.02.2010 представлены ноябрьским дождем и зимними (южными) снежными циклонами. Вода тех и других обогащена протием и легким изотопом кислорода ^{16}O , причем особенно легким по обоим элементам является снег. Так, если значения δD и $\delta^{18}O$ (‰) ноябрьской дождевой воды составляют -91 и $-12,5$, то соотношения этих изотопов снега снижаются до $-156,7$ и $-15,5$ соответственно (в среднем по трем пробам). Как и в случае летне-осеннего утяжеления воды открытых водотоков, ее весеннее облегчение в Венецианской протоке является опережающим.

В скважинах в рамках изотопного годового цикла также проявлено летне-осеннее утяжеление и зимне-весеннее облегчение воды по водороду и кислороду, но, если для воды бювета Святошино (БС) этот цикл мало отличается от открытых водотоков, то для бювета Гидропарка (БГ) он сильно сглажен (табл. 2, рис. 4).

Кривые δD и $\delta^{18}O$ БС достаточно контрастны и синхронны, их синхронность нарушается только в весенний (март – апрель) период. В отличие от открытых водотоков для них характерен августовский минимум, который отчетливо проявляется на фоне летне-осеннего изотопного утяжеления (рис. 4). Этот бювет представляется нарушенной системой, открытой для поверхностных или близких к ним вод. Отмеченный минимум, вероятно, как раз и является следствием такого нарушения, тем более что отбору проб предшествовали сильные грозовые дожди и резкое похолодание – более чем на $10^{\circ}C$. Кроме того, изотопные параметры этой воды отличаются самой низкой коррелируемостью между собой ($+0,55$).

Кривые δD и $\delta^{18}O$ БГ синхронны, но не контрастны, значения изотопных параметров летне-осеннего и зимне-весеннего периодов выглядят на них платообразно. Эта скважина, несмотря на свое положение в непосредственной близости от Венецианской протоки, по-видимому, представляет собой относительно закрытую систему с замедленным водообменом с поверхностными водами. Об этом, в частности, свидетельствует наиболее высокий коэффициент корреляции между δD и $\delta^{18}O$ ($+0,99$). В целом же представляется, что подземные источники в достижении экстремальных значений обоих изотопных параметров запаздывают относительно открытых водотоков.

Судя по полученным результатам, исследованные источники, как артезианские бассейны, так и открытые водотоки, даже если они относительно связаны между собой, как, например, воды главного русла Днепра и Венецианской протоки или воды этой протоки и расположенной рядом скважины, имеют разные изотопные характеристики. Эти

характеристики могут иметь практическое применение и учитываться при определении степени закрытости или открытости (нарушенности) используемой водной системы.

Таблица 4. Изотопные характеристики природных вод исследуемых источников.

| Источник | δD (‰) | | | $\delta^{18}O$ (‰) | | | r δD - $\delta^{18}O$ |
|----------|----------------|-------------|---------|--------------------|---------------|---------|-------------------------------|
| | n | пределы | среднее | n | пределы | среднее | |
| ВП | 11 | -72...-45 | -62,4 | 12 | -11,0...-6,8 | -8,4 | +0,82 |
| ДГ | 12 | -87...-46 | -64,2 | 13 | -10,5...-4,5 | -8,5 | +0,99 |
| БГ | 11 | -73...-60 | -67,5 | 11 | -9,3...-7,5 | -8,5 | +0,78 |
| БС | 12 | -76...-51 | -67,2 | 13 | -10,4...-6,3 | -8,5 | +0,55 |
| Дождь | 6 | -91...-21 | -41,2 | 6 | -12,5...-1,8 | -6,1 | - |
| Снег | 3 | -181...-111 | -156,7 | 3 | -21,6...-11,2 | -12,2 | - |

В частности, приведенные в таблице 4 обобщающие изотопные характеристики, вполне могут рассматриваться как своего рода «паспортные» данные изученных (поверхностных и подземных) источников, хотя и только на ограниченный отрезок времени. В связи с таким ограничением считаем необходимым и полезным рекомендовать продолжение такого рода мониторинга, тем более с учетом его практической значимости.

Выводы

1. Значения δD и $\delta^{18}O$ воды изученных источников (Киев, северная лесостепная ландшафтно-геохимическая зона) составляют (‰): -87...-45, среднее по 46 пробам -65,3 и -11,0...-4,5, среднее по 49 пробам -8,5 соответственно. По сравнению с водой 23-х источников аналогичной зоны Кировоградского блока, опробованных в 1978 г., т.е. более 30 лет тому назад (δD -96...-54, среднее -83,5), нынешние пробы в среднем на 17 ‰ обогащены дейтерием. Более корректное сравнение данных 1978 года с летними пробам 2009 года (-76...-45, среднее -59,8) еще более усиливает эффект утяжеления воды. Мы не исключаем связи установленного факта с явлениями глобального потепления, что, безусловно, требует тщательной и длительной проверки.
2. Проведенные исследования подтверждают вывод об относительно утяжеленной (по дейтерию) воде открытых водотоков по сравнению с глубинными источниками. По усредненным значениям δD вода Венецианской протоки и Днепра систематически тяжелее воды обоих скважин, но различия менее существенны, чем в южном регионе. Эффект испарения в районе Киева, следовательно, проявлен слабее, чем в Кировоградском регионе. По кислороду различия не установлены.
3. Кроме испарения, на изотопный состав компонентов метеорных вод влияли (прямо и опосредованно) атмосферные осадки. Дождевой воде летне-осенних циклонов присуще утяжеление как по водороду (δD -55...-21; среднее по 5 пробам -37,2), так и, в меньшей степени, по кислороду ($\delta^{18}O$ -7,7...-1,8; среднее -4,8). Степень утяжеления, по-видимому, обусловлена долей испарений морской воды в составе осадков. Вода ноябрьских дождей и зимних снежных циклонов, наоборот, обогащена протием и легким изотопом кислорода ^{16}O , причем особенно легким по обоим элементам является снег. Значения δD и $\delta^{18}O$ ноябрьской дождевой воды составляют -91 и -12,5, соотношения этих изотопов снега снижаются до -156,7 и -15,5 ‰ соответственно (в среднем по 3 пробам).
4. Годовой цикл изменения изотопного состава водорода и кислорода вод проявляется для всех изучаемых источников. В открытых водотоках он проявился летне-осенним утяжелением H и O вод и зимне-весенним их облегчением (по обоим элементам). Некоторое расхождение экстремальных значений δD и $\delta^{18}O$ во времени, вероятно, связано с разновременным воздействием на источники вод сезонного изменения

- фазового состава вод и атмосферных осадков. В подземных источниках также проявлено летне-осеннее утяжеление и зимне-весеннее облегчение воды по водороду и кислороду, но, если для воды бьюета Святошино этот цикл мало отличается от открытых водотоков, то для бьюета Гидропарка он сильно сглажен.
5. Вода «экстремальных» проб (август и апрель), на примере Венецианской протоки, наиболее соответствует линии метеорных вод, тогда как в переходных состояниях по соотношению δD и $\delta^{18}O$ она смещается вправо от этой линии, т.е. равновесие параметров в связи с фракционированием элементов нарушается. При этом подземные источники в достижении экстремальных значений обоих изотопных параметров запаздывают относительно открытых водотоков.
 6. Исследованные источники, относящиеся как к артезианским бассейнам, так и открытым водотокам, даже если они относительно связаны между собой, как, например, воды главного русла Днепра и Венецианской протоки или воды этой протоки и расположенной рядом скважины, имеют разные изотопные характеристики. Такие обобщающие изотопные характеристики, вполне могут рассматриваться как своего рода «паспортные» данные изученных (открытых и подземных) источников, хотя только на ограниченный отрезок времени.
 7. Опыт наших исследований показывает, что изотопные характеристики различных водных источников могут иметь сугубо практическое применение и учитываться при определении степени закрытости или открытости (нарушенности) используемой водной системы.

1. Ветштейн В. Е. Изотопы кислорода и водорода природных вод СССР. Ленинград: Недра, 1982. – 216 с.
2. Демихов Ю.Н., Фомин Ю.А. Дейтерий в природных водах центральной части Украинского щита. Геохімія та екологія. - Київ. – 2009. - Вип. 17. – С. 45-62.
3. Колодий В. В., Койнов И. М. Изотопный состав водорода и кислорода подземных вод Карпатского региона // Геохимия, 1984. - №5. – С. 721-733.
4. Ферронский В. И., Дубинчук В. Т., Поляков В. А. и др. Природные изотопы гидросферы. – Москва: Недра, 1975. – 280 с
5. Ферронский В. И., Поляков В. А. Изотопия гидросферы. Москва: Наука, 1983. – 280.
6. Коростышевский И. З., Демихов Ю. Н., Березовский Ф. И. Источники и оценка погрешностей масс-спектрометрического изотопного анализа водорода в природных водах. Isotopenpraxis, Bd. 18, N.1, p.10-15.
7. Коростышевский И.З., Березовский Ф.И., Демихов Ю.Н., Люта Н.Н. Взаимодействие гидрогалогенидов гуанидина с кислородсодержащими веществами – метод выделения кислорода для изотопного анализа // Журнал аналитической химии, т.40, №10, 1985.
8. Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. Том 1. Металлические полезные ископаемые. Гурский А.Д., Есипчук К.Е., Калинин В.И. и др. – Киев – Львов: Центр Европы, 2005. – 785 с.
9. Міцкевич Б.Ф. Геохімічні методи розшуків та умови їх застосування на Україні і в Молдавії. – Київ: Наук. думка, 1965. – 128 с.
10. Міцкевич Б.Ф. Геохімічні ландшафти Українського щита. – Київ: Наук. думка, 1971. – 174 с.
11. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. Отв. ред. Белевцев Я.Н., Коваль В.Б.. Киев: Наук. Думка, 1995.-396с.
12. Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины. Отв. редактор Я.Н. Белевцев. Киев: 1968. – 763 с.
13. Тейлор Х.П. Применение изотопии кислорода и водорода к проблеме гидротермального изменения вмещающих пород и рудообразования. – В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. Москва: Мир, 1977, с.213-298.

Фомін Ю.О., Деміхов Ю.М., Борисова Н.М. МОНИТОРИНГ ІЗОТОПНОГО СКЛАДУ ВОДНЮ І КИСНЮ ПРИРОДНИХ ВОД БАСЕЙНУ ДНІПРА (КИЇВ).

Вивчено зміну ізотопного складу (за час річного циклу) вод, відібраних з різних природних джерел: водотоків і свердловин басейну р. Дніпро, сезонних опадів у вигляді дощу та і снігу. Спільним для них є літньо-осіннє обтяження і зимова-весняне полегшення Н і О, але при цьому кожне джерело, незважаючи на ймовірний

їхній зв'язок, має свою специфіку. Отримані результати можна використовувати при визначенні ступеня закритості водних систем.

Fomin Yu. A., Demikhov Yu. N., Borisova N. N. MONITORING OF HYDROGEN AND OXYGEN ISOTOPIC COMPOSITION IN THE WATER OF THE DNEIPER BASIN (KYIV).

The change in isotopic composition (during the annual cycle) of waters taken from various natural sources: streams and wells in the Dnieper basin, the seasonal rainfall and snowfall has been investigated. Their common feature is the summer-autumn increasing and winter-spring decreasing of H and O, but each source, in spite of their possible relationship has its own specifics. The results can be used in determining the degree of closure of water systems.