РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ г. КАЗАНИ

DOI: 10.52619/978-5-9908560-9-7-2021-23-1-157-161

Петрова Д.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, DaIPetrova@kpfu.ru

Аннотация: С целью исследования гидрогеологических условий изучен изотопный состав кислорода и водорода больших и малых речных водотоков, скважин забора питьевых вод. Согласно полученным данным, впервые определена линия метеорных вод для города Казани. Приводятся первые результаты изотопных исследований (водород, кислород) поверхностных и подземных вод на территории Казани. Показано, что подземные воды связаны с атмосферными осадками и слабо испаряются во время инфильтрации. Поверхностные воды обогащены более тяжелыми изотопами (среднее δD –86.3 %, $\delta^{18}O$ –10.9 %) по сравнению с подземными (среднее δD –103.3 %, $\delta^{18}O$ –13.9 %). По изотопному составу выявлена связь между поверхностными водами р. Солонка и оз. Голубого с подземными водами родника «Аки».

Ключевые слова: гидросфера, изотопы, кислород, водород, Казань

Abstract: In order to study the hydrogeological conditions, the isotopic composition of oxygen and hydrogen of large and small river streams, wells for drinking water intake has been studied. According to the data obtained, the line of meteoric waters for the city of Kazan was determined for the first time. The first results of isotopic studies (hydrogen, oxygen) of surface and ground waters on the territory of Kazan are presented. It is shown that groundwater is associated with precipitation and weakly evaporates during infiltration. Surface waters are enriched in heavier isotopes (with average δD –86.3 %, $\delta 18O$ –10.9 %), compared with underground (average δD –103.3 %, $\delta 18O$ –13.9 %). The isotopic composition revealed a relationship between the surface waters of the river. Salt cellar and lake Blue with underground waters of the "Aki" spring.

Key words: hydrosphere, isotopes, oxygen, hydrogen, Kazan

Город Казань – столица Республики Татарстан – является крупным портом и одним из крупнейших экономических, политических, научных, образовательных, культурных и спортивных центров России с населением более 1.2 миллиона жителей. Город расположен на левобережье р. Волги и созданного в середине прошлого века крупнейшего в Евразии Куйбышевского водохранилища. Кроме р. Волги по территории Казани протекает р. Казанка (левый приток Волги) и малые реки Нокса, Солонка, Киндерка. Важной частью гидрографической сети и общего ландшафта города являются озера (Кабан, Лебяжье, Глубокое, Голубое и др.), имеющие карстовое, старичное и техногенное происхождения [1]. В настоящее время 84 % хозяйственно-питьевого водоснабжения Казани осуществляется из поверхностного водозабора «Волжский» на берегу Куйбышевского водохранилища, а остальная часть городского водоснабжения приходится на скважинные водозаборы, которые эксплуатируют подземные воды четвертичного, неогенового и пермского (казанский и сакмарский) водоносных комплексов на глубине до 200 м.

Водоносный четвертичный аллювиальный комплекс залегает первым от поверхности, объединяя отложения поймы и четырех надпойменных террас современной Волги, отложения озер и болот. Подземные воды комплекса относятся к гидрокарбонатному магниево-кальциевому типу пресных вод с преимущественной минерализацией 0.2–0.3 г/л.

Водоносный неогеновый аллювиальный комплекс объединяет отложения палеоВолги. Подземные воды комплекса представлены гидрокарбонатными магниево-кальциевыми пресными водами с минерализацией 0.3-0.5~г/л. В пределах погребенной палеодолины общая жесткость и минерализация подземных вод постепенно повышаются вниз по разрезу, достигая, соответственно, значений 7-10~°Ж и 0.6-0.8~г/л.

Водоносный казанский карбонатно-терригенный комплекс распространен повсеместно, исключая глубокие эрозионные врезы палеодолины Волги. Питание комплекса происходит в основном за счет перетекания вод из вышезалегающих водоносных горизонтов, а также за счет подтока вод из нижнепермских водоносных горизонтов в местах их разгрузки по долинам рек. Это приводит к тому, что минерализация подземных вод казанского водоносного комплекса преимущественно составляет $0.5-1.0 \, г/л$, а на приречных участках достигает значений $2.3-2.5 \, г/л$. В связи с этим в направлении от водоразделов к

рекам происходит и изменение типа вод от гидрокарбонатного кальциево-магниевого до сульфатного кальциевого, реже – хлоридно-сульфатного.

Водоносный сакмарский сульфатно-карбонатный комплекс распространен повсеместно, исключая отдельные глубокие эрозионные врезы палеодолины р. Волги. По химическому типу воды комплекса гидрокарбонатно-сульфатные или сульфатные магниево-кальциевые, натриево-кальциевые, кальциевые, слабоминерализованные (1.1–3.0~г/л) с общей жесткостью до $28–36~^{\circ}\text{Ж}$. За счет перетоков вод сверху вниз на прилегающих к склонам палеодолин участках происходит опреснение вод комплекса до 0.3–1.0~г/л. Воды по составу становятся гидрокарбонатными либо сульфатно-гидрокарбонатными кальциевомагниевыми, а их общая жесткость снижается до $4–12~^{\circ}\text{Ж}$. Такие воды встречаются, например, на западной окраине г. Казани под мощным кайнозойским аллювиальным комплексом.

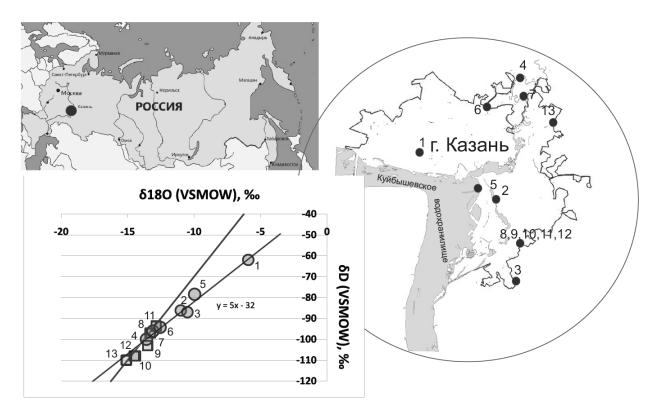
Исследования поверхностной гидросферы (реки, озера, Кубышевское водохранилище) на территории Казани выявили широкие вариации значений минерализации. Выделяются пресные (с минерализацией 0.07–0.9 г/л) воды гидрокарбонатного, гидрокарбонатносульфатного состава и слабоминерализованные (с минерализацией до 2.5–3.2 г/л) сульфатные кальциевые воды. Так, река Солонка и Голубое озеро имеют смешанное питание со значительной долей подземного стока (преимущественно за счет растворения карбонатносульфатных пермских пород), вследствие чего наблюдается повышенная минерализация вод. Река Казанка, приустьевая часть которой находится в центре Казани, имеет смешанное питание с преобладанием снегового и дождевого (более 70 %). Вода относится к гидрокарбнатно-сульфатным кальциевым, а ее минерализация достигает 1 г/л, что связано с техногенно-антропогенным прессом на долину р. Казанка.

В последние годы неотъемлемой частью при изучении гидросферы становятся изотопные исследования подземных и поверхностных вод. Особенно часто используются данные об изотопном составе водорода δD ($^2H^{/1}H$) и кислорода $\delta^{18}O$ ($^{18}O^{/16}O$). Автором для изучения условий формирования гидросферы Казани использованы данные об изотопном составе δD и $\delta^{18}O$, полученные в результате опробования поверхностных вод (рисунок). Пробы образцов воды из рек и озер отобраны в октябре 2019 г. с глубины 1-2 м ручным перистальтическим насосом. Далее пробы фильтровались через мембранные фильтры (0.45 мкм) и разливались по пластиковым бутылкам. Подземная гидросфера Казани охарактеризована пробами из родника «Аки» (пермский водоносный комплекс) и скважин водозабора «Мирный», вскрывающих неогеновый и пермский водоносные комплексы (рисунок). Определения значений стабильных изотопов водорода и кислорода в пробах воды выполнены в Казанском федеральном университете с использованием изотопного массспектрометра Delta V Plus (Thermo Fisher Scientific, Германия) с приставкой GasBench II в режиме постоянного потока (аналитики Б.И. Гареев и Г.А. Баталин).

Результаты определения содержаний водорода и кислорода приведены в таблице относительно международного стандарта VSMOW (таблица). Значения содержания изотопов δ^{18} О в озерах изменяются от -13.58 до -5.92 ‰, δD от -99.97 до -61.95 ‰, дейтериевый эксцесс (d_{exc}) от -14.6 до 8.7 ‰. Значения содержания изотопов δ^{18} О в реках изменяются от -13.10 до -9.96 ‰, δD от -94.26 до -78.43 ‰, d_{exc} от -1.2 до 8.7 ‰. В подземных водах неогенового и пермского (казанского) комплексов содержания изотопов δ^{18} О изменяются от -15.10 до -12.85 ‰, δD от -110.0 до -93.67 ‰, d_{exc} — от 5 до 10.9 ‰. Значения изотопов в гидросфере г. Казань варьируются в широком диапазоне: δD изменяется от -61.95 до -110 ‰, а δ^{18} О — от -5.92 до -15.1. Как следует из анализа изотопных данных (рисунок, таблица) отчетливо различаются подземные и поверхностные воды г. Казани. Для первых характерны более легкие значения стабильных изотопов (среднее δD -103.3 ‰, δ^{18} О -13.9 ‰), а для поверхностных вод — более тяжелые значения (среднее δD -86.3 ‰, δ^{18} О -10.9 ‰). Отдельно в пределах подземных вод изотопные различия в пермских и неогеновых водоносных комплексах не выявлены. По изотопному составу выявлена связь между поверхностными водами р. Солонка и оз. Голубого с подземными водами родника «Аки»,

что, по-видимому, подтверждает ланшафтно-гидрологические и геологические особенности. В частности, изотопные данные свидетельствуют в пользу большой доли подземных вод в водном балансе поверхностных вод р. Солонка и оз. Голубого.

В целом, полученные данные свидетельствуют о медленной нисходящей фильтрации атмосферных осадков по проницаемым зонам осадочных пород; латеральное движение подземных вод также, по-видимому, происходит медленно.



Места отбора проб на территории Казани и изотопный состав гидросферы. Верхняя линия – GMWL [2]; нижняя линия – LMWL; кружки на графике – поверхностные воды; квадраты – подземные воды; расшифровку номеров проб см. в таблице.

60 лет назад X. Крэйг [2] выявил зависимость изотопов водорода и кислорода атмосферных осадков, известную как глобальная линия метеорных вод (Global Meteoric Water Line – GMWL): $\delta D = 8 \cdot \delta^{18} O + 10$. Однако при дальнейшем анализе в различных климатических условиях было установлено, что линия GMWL может быть смещена и иметь другой наклон для конкретной территории. Так, например, формула локальной линии метеорных вод (Local Meteoric Water Line – LMWL) для северного склона Крымских гор составила $\delta D = 7.2 \cdot \delta^{18} O + 3.2$ [3], а для Восточного Средиземноморья – $\delta D = 8 \cdot \delta^{18} O + 22$ [4]. При построении LMWL для территории г. Казани использовались данные по рекам и озерам, питание которых в основном происходит за счет атмосферных осадков. По полученным автором результатам изотопных исследований (таблица) формула LMWL для Казани имеет следующий вид: $\delta D = 5 \cdot \delta^{18} O - 32$.

В. Дансгаард установил [5], что избыток дейтерия (D) может использоваться для определения неравновесности условий в гидросфере и, в частности, эффекта испарения $d_{\rm exc} = \delta D - 8 \cdot \delta^{18} O$. Так, для GMWL $d_{\rm exc}$ составляет 10. Значение $d_{\rm exc}$ является показателем влияния испарения на физико-химические характеристики воды: если вода испаряется, то значение $d_{\rm exc}$ обычно уменьшается; кроме того, показатель $d_{\rm exc}$ отражает дисбаланс степени интенсивности испарения и процесса конденсации. Для гидросферы Казани выявлено отклонение стабильных изотопов кислорода и водорода от линии GMWL вправо по часовой стрелке (рисунок), что свидетельствует о незначительном испарительном процессе. Пробы

воды в озерах содержат более тяжелые изотопы, так как поверхностные воды подвержены более интенсивному испарению. В общем, $d_{\rm exc}$ для гидросферы Казани имеет тенденцию к увеличению с глубиной от -14,6 ‰ до 10,8 ‰ (таблица), что может свидетельствовать об интенсивном испарении поверхностных вод.

Изотопный состав гидросферы на территории г. Казани, в ‰

пзотоппын состав гидросферы на территории г. казани, в 700				
Тип вод гидросферы	Объект (номер объекта на рис.)	δD (VSMOW)	δ ¹⁸ O (VSMOW)	d_{exc}
Поверхностные озерные воды	Озеро Лебяжье (1)	-61.95	-5.92	-14.6
	Озеро Кабан (2)	-86.18	-11.00	1.8
	Озеро Ковалевское (3)	-87.0	-10.5	-3.0
	Озеро Голубое (4)	-99.97	-13.58	8.7
Поверхностные речные воды	Река Волга (5)	-78.43	-9.96	1.2
	Река Солонка (6)	-94.26	-12.56	6.2
	Река Казанка (7)	-96.08	-13.10	8.7
Подземные воды неогенового комплекса	Водозабор Мирный, скв. 2a (8)	-97.0	-13.3	9.4
	Водозабор Мирный, скв. 4a (9)	-103.0	-13.5	5.0
	Водозабор Мирный, скв. 7 (10)	-108.0	-14.4	7.2
Подземные воды пермского комплекса	Родник «Аки» (11)	-93.67	-12.85	9.1
	Водозабор Мирный, скв. 7 (12)	-108.0	-14.5	8.0
	Водозабор Мирный, скв. 105 (13)	-110.0	-15.1	10.8

Таким образом, впервые проведенные изотопные исследования подтвердили метеорное происхождение вод в пределах г. Казани и позволили показать перспективы их использования для решения гидрологических и гидрогеологических задач.

Список литературы

- 1. Гидрогеологические и инженерно-геологические условия города Казани / Научн. ред. А. И. Шевелев. Казань: Казан. ун-т, 2012. 236 с.
- 2. Craig H. Isotopic Variations in Meteoric Waters // Science. 1961. Vol. 133. Is. 3465. P. 1702-1703.
- 3. Дублянский Ю.В., Климчук А.Б., Амеличев Г.Н., Токарев С.В., Шпётль К. Изотопный состав атмосферных осадков и карстовых источников северо-западного склона Крымских гор // Спелеология и карстология. 2012. № 9. С. 14—21.
- 4. Gat J.R. The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation. In: P. Fritz and J.-Ch. Fontes (Eds), Handbook of environmental isotope geochemistry, 1980. vol. 1, The Terrestrial Environment. A. Elsevier, Amsterdam, P. 21–48.
- 5. Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation // Tellus. 1964. Vol. XVI. No 4. P. 436-468.