

РАДИОУГЛЕРОДНОЕ ДАТИРОВАНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД СЕВЕРО-ДВИНСКОЙ ВПАДИНЫ¹

*А.И. Малов**, *М.В. Гонтарев**, *Х.А. Арсланов***, *Ф.Е. Максимов***, *А.Ю. Петров***

*Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН
(г. Архангельск)

**Санкт-Петербургский государственный университет

Изотопные индикаторы являются мощным инструментом для уточнения концептуальных моделей подземных вод и стратегии их управления, в т. ч. мероприятий по охране. Они могут обеспечить существенную поддержку для выявления и моделирования путей потока и распределения времени прохождения и переноса загрязняющих веществ в водоносных пластах. Исследования проб подземных вод, отобранных из скважин и источников в песчаных и карбонатных отложениях Северо-Двинской впадины в зоне сочленения Мезенской синеклизы с Балтийским щитом, показали, что при оценке старых подземных вод (возрастом более 2 тыс. лет) с $\delta^{13}\text{C} > -13\text{‰}$ ($\delta^{13}\text{C}$ – показатель, характеризующий отношение изотопов углерода ^{13}C и ^{12}C в пробе по сравнению со стандартом) можно в первом приближении использовать сравнительно простую модель Ingerson and Pearson. При $\delta^{13}\text{C} < -13\text{‰}$ наиболее подходит для использования модель Моок. Однако если по ней расчетное значение исходной активности радиоуглерода в области питания превышает 102,5 pmc, также используется модель Ingerson and Pearson. Результаты радиоуглеродного датирования позволили выделить наименее защищенные от поверхностных загрязнений участки развития пресных подземных вод в четвертичных и каменноугольных отложениях, а также участки наименее минерализованных подземных вод в отложениях падунской свиты венда. Радиоуглеродный возраст этих вод определяется как «современный», для более точного их датирования нужно использовать короткоживущие изотопы. Минеральные воды имеют позднеплейстоценовый возраст, они могут загрязняться с поверхности только по стволам скважин в случае технических дефектов при их сооружении и эксплуатации. Поэтому для определения причин многолетних изменений химического и изотопного составов этих вод необходим анализ гидродинамических и гидрохимических условий в системе водоносных горизонтов.

Ключевые слова: радиоуглеродное датирование подземных вод, изотопы углерода, минеральные воды, Северо-Двинская впадина.

¹Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Архангельской области (гранты № 14-05-98803_p_север_a и № 14-05-00008), а также Федерального агентства научных организаций (проект № 0410-2014-00320).

Контактное лицо: Малов Александр Иванович, *адрес:* 163061, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 23; *e-mail:* malovai@yandex.ru.

Для цитирования: Малов А.И., Гонтарев М.В., Арсланов Х.А., Максимов Ф.Е., Петров А.Ю. Радиоуглеродное датирование подземных вод Северо-Двинской впадины // Вестн. Сев. (Арктич.) федер. ун-та. Сер.: Естеств. науки. 2016. № 4. С. 5–16. doi: 10.17238/issn2227-6572.2016.4.5.

Датирование подземных вод, или определение времени их нахождения в водоносном горизонте, необходимо для установления направлений и скоростей движения различных потоков воды под землей. Это позволяет оценить защищенность подземных вод от поверхностных загрязнений, определить подземные источники вредных химических элементов, проследить перенос и накопление или разубоживание загрязнений в водоносном пласте, разработать мероприятия по охране подземных вод.

На территории Северо-Двинской впадины находятся месторождения пресных и минеральных подземных вод, которые используются в питьевых и бальнеологических целях. В результате многолетних детальных исследований их химического и радиологического составов нами установлено, что для некоторых скважин, расположенных на границе между областями с окислительными и восстановительными для урана условиями в водоносном комплексе песчано-глинистых отложений падунской свиты венда, наблюдается повышение активностей изотопов урана по сравнению с первоначальными. Также отмечены изменения химического и уран-изотопного составов подземных вод [1, 2]. Повышенная концентрация трития в воде скважины, эксплуатирующей водоносный горизонт четвертичных отложений в пос. Ильино ((1,35±0,14) Бк/л), свидетельствует о возможности проникновения поверхностного загрязнения. Поэтому цель нашей работы – выполнить радиоуглеродное датирование подземных вод для оценки их защищенности.

Материалы и методы. Для исследований были отобраны 16 проб подземных вод из скважин и источников в песчаных и карбонатных отложениях Северо-Двинской впадины в зоне сочленения Мезенской синеклизы с Балтийским щитом [3] (рис. 1, табл. 1). Температуру и pH подземных вод определяли непосредственно на самоизливающихся, реже – эксплуатируемых погружными насосами скважинах и источниках с

использованием полевой экспресс-лаборатории «Hanna Instruments» (Германия) (неопределенность 0,1 °С, 0,05 единиц pH соответственно). Пробы воды для определения химического состава пропускали через фильтрующую насадку «Миллекс» диаметром 33 мм, с диаметром пор 0,45 мкм. Пробы на катионы и микроэлементы подкисляли особо химически чистой 70 %-й HNO₃. Минерализацию подземных вод (TDS) определяли в лаборатории LMTG (г. Тулуза, Франция) путем суммирования компонентов их состава. Концентрации Ca, Mg, Na и K выявляли с неопределенностью 1-2 %, используя атомно-абсорбционный спектрометр «Perkin Elmer 5100 PC» (США). Щелочность измеряли методом потенциометрического титрования соляной кислотой на автоматизированном титраторе «Metrohm 716 DMS Titrino» (США) с использованием метода Грана с пределом обнаружения 10⁻⁵ М и неопределенностью: при ≥0,5 ммоль/кг 1–3 %, при <0,5 ммоль/кг – 7 %. Концентрации основных анионов (Cl, SO₄) измеряли методом ионной хроматографии (HPLC, «Dionex ICS-2000» (США)) с неопределенностью 2 %.

Из водных проб объемом 50 и 100 л для определения изотопов углерода были осаждены карбонаты кальция с использованием бескарбонатных растворов CaCl₂ и NaOH. Из полученных образцов CaCO₃ получали CO₂ путем разложения разбавленной (1:1) соляной кислотой. Затем замороженный в жидком азоте CO₂ постепенно размораживали в откаченный реактор из нержавеющей стали, и при температуре 600–700 °С CO₂ реагировал с металлическим литием, образуя карбид лития (Li₂C₂). Разложением карбида лития водой получали этин, который поглощался ванадий-алюмосиликатным катализатором, образуя бензол [4]. Активность ¹⁴C бензола измеряли на сцинтилляционном спектрометре «Quantulus 1220» (Финляндия) (фон ¹⁴C 0,15–0,20 распадов в минуту, эффективность счета 95 %) в Санкт-Петербургском государственном университете. Измеренное содержание ¹⁴C было нормализовано, т. е. была

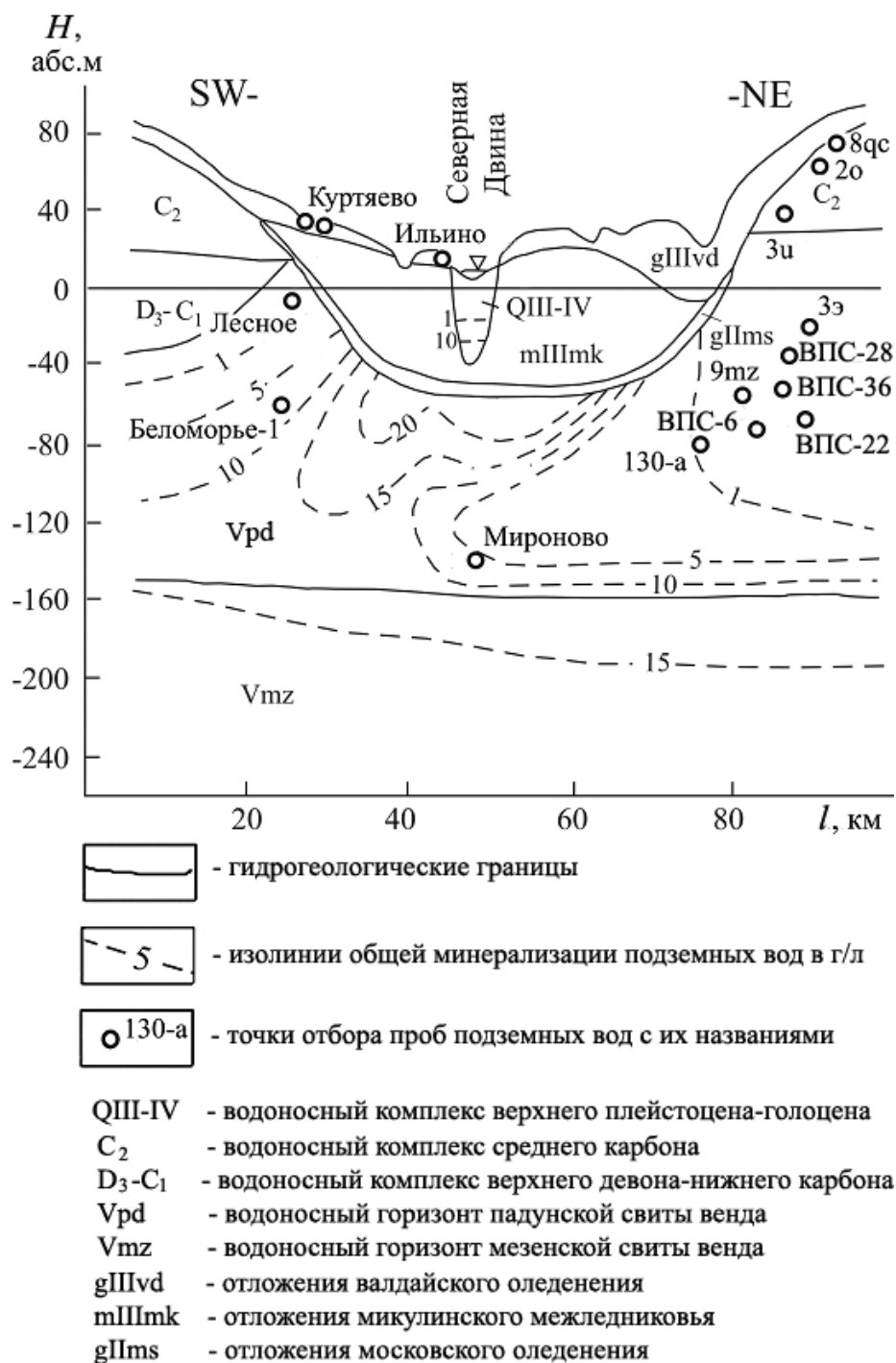


Рис. 1. Концептуальный схематический гидрогеологический разрез перпендикулярно главной оси Северо-Двинской впадины с указанием точек опробования подземных вод

**ИЗМЕРЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
ХИМИЧЕСКОГО И ИЗОТОПНОГО СОСТАВОВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД**

№ пробы	Название пробы	Водоносный горизонт	Минерализация (мг/л)	Щелочность (ммоль/кг)	T (°C)	pH	¹⁴ C (pMC*)	δ ¹³ C (‰)
1	3ц	С	285	3,21	3,9	8,2	43,50±1,08	-8,7
2	ВПС-28	Vpd	260	3,05	4,1	8,4	56,76±0,89	-11,0
3	2о	С	90	1,06	4,5	9,4	63,18±1,18	-11,0
4	Лесное	Vpd	209	2,61	6,8	8,3	50,27±0,63	-11,5
5	Ильино	Q	463	5,28	4,6	8,5	67,76±0,69	-12,9
6	8qc	Q+C	314	3,46	4,1	7,6	68,31±0,69	-13,2
7	130a	Vpd	790	5,25	3,9	7,8	36,01±0,67	-11,2
8	3э	Vpd	138	1,62	4,8	8,7	33,31±0,59	-12,3
9	ВПС-6	Vpd	738	3,75	5,0	7,6	24,52±0,64	-9,6
10	ВПС-22	Vpd	383	3,02	4,5	8,9	24,12±0,43	-10,1
11	ВПС-36	Vpd	329	3,56	5,2	8,2	24,34±0,47	-11,7
12	9mz	Vpd	683	3,78	4,7	9,0	16,87±0,30	-7,6
13	Куртяево (скважина)	Q	3239	10,52	5,0	8,2	23,66±0,23	-17,4
14	Куртяево (источник)	Q	3930	7,13	5,0	8,3	14,53±0,24	-19,8
15	Беломорье-1	Vpd	8399	4,18	5,7	7,7	5,68±0,24	-16,6
16	Мироново	Vpd	5317	1,74	6,9	7,8	1,66±0,26	-14,6

Примечания: 1. Водоносные горизонты: Q – песчано-глинистых четвертичных отложений; С – карбонатно-терригенных каменноугольных отложений; Vpd – песчаных отложений падуновской свиты венда. 2. * – pMC – обозначение единицы измерения нормализованного содержания ¹⁴C.

введена поправка на изотопное фракционирование согласно формуле $^{14}\text{C}_{\text{кор}} = ^{14}\text{C}[1 - 2(25 + \delta^{13}\text{C})/1000]$. Измеренная неопределенность ¹⁴C показана индивидуально (табл. 1) и варьирует от 1 до 5 %. Параметр δ¹³C определяли в лаборатории археологической технологии Института истории материальной культуры РАН (Санкт-Петербург).

Для датирования подземных вод Münnich [5] предложил следующую зависимость:

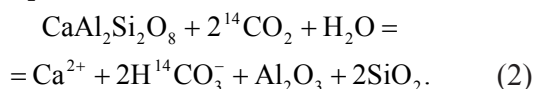
$$t = \frac{5568}{\ln 2} \cdot \ln \frac{^{14}\text{C}_0}{^{14}\text{C}}, \quad (1)$$

где 5568 – период полураспада по Libby [6], лет; ¹⁴C, ¹⁴C₀ – измеренная и исходная активности радиоуглерода общего растворенного неорганического углерода (TDIC) датированных образцов.

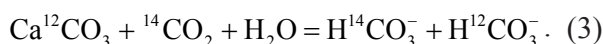
Таким образом, для датирования подземных вод необходимо, чтобы исходная активность радиоуглерода в датированных образцах была известна. Вторая основная предпосылка этого метода заключается в том, чтобы с момента поступления CO₂ из атмосферы активность радиоуглерода уменьшалась лишь в результате радиоактивного распада [7]. Если же

она изменялась в течение периода, охватываемого радиоуглеродным методом, в силу иных причин, то имеется возможность это учесть в виде скорректированных расчетных значений $^{14}\text{C}_0$. При оценке $^{14}\text{C}_0$ в подземных водах учитываются химические процессы, изменяющие активность атмосферного ^{14}C в течение времени нахождения воды в зоне аэрации и водоносном горизонте: прежде всего процессы растворения минералов, а также изотопный обмен между TDIC, биогенным газообразным CO_2 и твердыми карбонатными минералами [8].

Основная часть углерода в подземных водах находится в виде растворенного CaHCO_3 , который образуется при взаимодействии почвенного биогенного CO_2 с алюмосиликатами и карбонатами. При взаимодействии растворенного в грунтовых водах CO_2 с алюмосиликатными породами образуется бикарбонат, который сохраняет изотопный состав биогенного CO_2 :



С другой стороны, растворенный бикарбонат, образующийся при взаимодействии растворенного биогенного CO_2 с твердыми карбонатными минералами, имеет средний изотопный состав почвенного CO_2 и карбонатных минералов [9]:



Изотопный состав биогенного CO_2 в большинстве случаев принимается: $^{14}\text{C}_g = 100\%$ от стандарта современного углерода (100 pmc – percent modern carbon, где «pmc» обозначает единицу измерения ненормализованного содержания ^{14}C); $\delta^{13}\text{C} = (-25) - (-26)\%$ для С3-типа растений и $\delta^{13}\text{C}_g = (-10) - (-15)\%$ для С4-типа растений. Для древних морских карбонатов $^{14}\text{C}_s = 0$ pmc, $\delta^{13}\text{C}_s = 0 - (+2,5)\%$ [8]. Таким образом, TDIC, образующийся при растворении карбонатных минералов в гумидной зоне развития растительности с фотосинтезом по циклу Кальвина, имеет по реакции (3) $^{14}\text{C}_0 = 50$ pmc и $\delta^{13}\text{C} = (-11,25) - (-13)\%$.

Эта реакция использована для оценки $^{14}\text{C}_0$ в модели Tamers [10]:

$$^{14}\text{C}_0 = \left(1 - \frac{C_s}{C_T}\right)^{14}\text{C}_g + \frac{C_s}{C_T} ^{14}\text{C}_s.$$

Для учета влияния процессов изотопного обмена на расчетные значения $^{14}\text{C}_0$ в последующем были предложены более сложные модели:

– Ingerson and Pearson [11, 12]:

$$^{14}\text{C}_0 = \frac{\delta^{13}\text{C} - \delta^{13}\text{C}_s}{\delta^{13}\text{C}_g - \delta^{13}\text{C}_s} (^{14}\text{C}_g - ^{14}\text{C}_s) + ^{14}\text{C}_s;$$

– Fontes and Garnier [13, 14]:

$$\begin{aligned} ^{14}\text{C}_0 = & \left[\left(1 - \frac{C_s}{C_T}\right)^{14}\text{C}_g + \frac{C_s}{C_T} ^{14}\text{C}_s \right] + \\ & + (^{14}\text{C}_g - 0,2\varepsilon_{g/s} - ^{14}\text{C}_s) \frac{\delta^{13}\text{C} - \frac{C_s}{C_T} \delta^{13}\text{C}_s - \left(1 - \frac{C_s}{C_T}\right) \delta^{13}\text{C}_g}{\delta^{13}\text{C}_g - \varepsilon_{g/s} - \delta^{13}\text{C}_s}. \end{aligned}$$

Наиболее полно учет влияния процессов изотопного обмена на расчетные значения $^{14}\text{C}_0$ реализуется при использовании следующих моделей:

– Mook [15, 16] (при преобладании изотопного обмена между почвенным CO_2 и TDIC: $\delta^{13}\text{C} < 0,5(^{13}\text{C}_g + ^{13}\text{C}_s)$):

$$\begin{aligned} ^{14}\text{C}_0 = & \left(\frac{C_a}{C_T} ^{14}\text{C}_{a0} + \frac{C_b}{C_T} ^{14}\text{C}_{b0} \right) + \\ & + (^{14}\text{C}_g - ^{14}\text{C}_{b0} - 0,2\varepsilon_{g/b}) \frac{\delta^{13}\text{C} - \frac{C_a}{C_T} \delta^{13}\text{C}_{a0} - \frac{C_b}{C_T} \delta^{13}\text{C}_{b0}}{\delta^{13}\text{C}_g - \delta^{13}\text{C}_{b0} - \varepsilon_{g/b}}; \end{aligned}$$

– Han and Plummer [17] (при преобладании изотопного обмена между карбонатными минералами и TDIC: $\delta^{13}\text{C} > 0,5(^{13}\text{C}_g + ^{13}\text{C}_s)$):

$$\begin{aligned} ^{14}\text{C}_0 = & \left(\frac{C_a}{C_T} ^{14}\text{C}_{a0} + \frac{C_b}{C_T} ^{14}\text{C}_{b0} \right) + \\ & + (^{14}\text{C}_s - ^{14}\text{C}_{b0} - 0,2\varepsilon_{s/b}) \frac{\delta^{13}\text{C} - \frac{C_a}{C_T} \delta^{13}\text{C}_{a0} - \frac{C_b}{C_T} \delta^{13}\text{C}_{b0}}{\delta^{13}\text{C}_s - \delta^{13}\text{C}_{b0} - \varepsilon_{s/b}}. \end{aligned}$$

Таблица 2

ОПИСАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ РАДИОУГЛЕРОДНОГО ДАТИРОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПО [8, 17]

Параметр	Описание	Определение/вычисление
^{14}C , pMC	Нормализованное значение измеренной активности ^{14}C TDIC в пробе	Из табл. 1
$^{14}\text{C}_0$, pmc	Ненормализованное значение исходной активности ^{14}C в датируемых образцах	Вычисляется по различным моделям
t , лет	Возраст подземных вод	То же
C_T , моль/кг	Общая концентрация растворенного углерода	$C_T = C_a + C_b$
C_b , моль/кг	Концентрация HCO_3^-	Из табл. 1
C_a , моль/кг	Концентрация $\text{CO}_{2(\text{вод})}$	Из $[\text{H}^+] = K_1[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-]$
K_1	Первая константа диссоциации H_2CO_3	$K_1 = 3404,71/T + 0,032786 - 14,8435$
C_s , моль/кг	Концентрация растворенного углерода из карбонатных минералов	$C_s = 0,5C_b$
$^{14}\text{C}_g$, pmc $\delta^{13}\text{C}_g$, ‰	Изотопный состав углерода газообразной почвенной CO_2	Для С3-типа растительности: $^{14}\text{C}_g \approx 100$ pmc, $\delta^{13}\text{C}_g \approx -26$ ‰
$^{14}\text{C}_s$, pmc $\delta^{13}\text{C}_s$, ‰	Изотопный состав твердых карбонатных минералов	Для древних морских карбонатов: $^{14}\text{C}_s \approx 0$ pmc, $\delta^{13}\text{C}_s = 0 - (+2,5)$ ‰
$^{14}\text{C}_{a0}$, pmc $\delta^{13}\text{C}_{a0}$, ‰	Изотопный состав растворенного почвенного CO_2	$^{14}\text{C}_{a0} \approx 100$ pmc, $\delta^{13}\text{C}_{a0} = \delta^{13}\text{C}_g + \epsilon_{a/g}$, $\epsilon_{a/g} = -373/T + 0,19$
$^{14}\text{C}_{b0}$, pmc $\delta^{13}\text{C}_{b0}$, ‰	Исходный изотопный состав углерода HCO_3^- в начале изотопного обмена	$^{14}\text{C}_{b0} = 0,5(^{14}\text{C}_{a0} + ^{14}\text{C}_s)$, $\delta^{13}\text{C}_{b0} = 0,5(\delta^{13}\text{C}_{a0} + \delta^{13}\text{C}_s)$
$\epsilon_{g/s}$, ‰	Фактор фракционирования ^{13}C газообразного CO_2 по отношению к твердым карбонатным минералам	$\epsilon_{g/s} = -5380/T + 9,15$
$\epsilon_{g/b}$, ‰	Фактор фракционирования ^{13}C газообразного CO_2 по отношению к HCO_3^-	$\epsilon_{g/b} = -9483/T + 23,89$
$\epsilon_{s/b}$, ‰	Фактор фракционирования ^{13}C карбонатных минералов по отношению к HCO_3^-	$\epsilon_{s/b} = -4232/T + 15,1$

Описание параметров данных моделей приведено в табл. 2.

Результаты и обсуждение. В табл. 3 и на рис. 2 (см. с. 12) приведены вычисленные значения $^{14}\text{C}_0$ и калиброванные ^{14}C -возраста подземных вод, полученные по формулам различных авторов.

Из табл. 3 видно, что по модели Tamers [10] получаются значения $^{14}\text{C}_0 \approx 50$ pmc для всех проанализированных проб подземных вод. Это свидетельствует о том, что модель учитывает только реакцию (3) (образования растворенного бикарбоната при взаимодействии растворенного биогенного CO_2 с твердыми карбонатными

ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ $^{14}\text{C}_0$ И ^{14}C -ВОЗРАСТА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Лабораторный индекс	Название пробы	$^{14}\text{C}_0$ (pmc)				^{14}C -возраст (измеренный/cal BP, тыс. лет)					
		M	H&P	I&P	T	F&G	M	H&P	I&P	T	F&G
ЛУ-7590	3и	-19,6	36,9	38,2	51,1	38,1	современный/современный	современный/современный*	современный/современный	1,29±1,99/ 1,23±0,28	современный/современный
ЛУ-7592	ВПС-28	21,0	44,7	46,4	50,7	46,4	современный/современный	современный/современный*	современный/современный	современный/современный	современный/современный
ЛУ-7540	2о	23,8	44,7	46,4	50,1	46,4	современный/современный	современный/современный*	современный/современный	современный/современный	современный/современный
ЛУ-6976	Лесное	31,2	46,3	48,2	50,8	48,2	современный/современный	современный/современный*	современный/современный	современный/современный	современный/современный
ЛУ-7591	Ильино	40,8	51,1	53,2	53,9	52,9	современный/современный*	современный/современный	современный/современный	современный/современный	современный/современный
ЛУ-7589	8qc	50,8	52,2	54,3	52,6	55,4	современный/современный*	современный/современный	современный/современный	современный/современный	современный/современный
ЛУ-7995	130a	26,4	45,4	47,2	50,2	47,1	современный/современный	1,86±0,15/ 1,81±0,21*	2,17±0,15/ 2,19±0,23	2,67±0,15/ 2,78±0,24	2,16±0,15/ 2,17±0,23
ЛУ-7939	3э	44,3	49,1	51,1	50,4	51,5	2,29±0,14/ 2,34±0,24	3,12±0,14/ 3,31±0,24*	3,44±0,14/ 3,73±0,25	3,33±0,14/ 3,59±0,24	3,50±0,14/ 3,81±0,25
ЛУ-7594	ВПС-6	1,45	39,9	41,4	50,2	41,4	современный/современный	3,91±0,20/ 4,37±0,37*	4,21±0,20/ 4,77±0,37	5,76±0,20/ 6,61±0,31	4,21±0,20/ 4,77±0,37
ЛУ-7593	ВПС-22	8,4	41,6	43,2	50,2	43,2	современный/современный	4,38±0,14/ 5,00±0,28*	4,68±0,14/ 5,36±0,26	5,89±0,14/ 6,74±0,24	4,68±0,14/ 5,36±0,26
ЛУ-7941	ВПС-36	32,3	47,0	48,9	51,0	48,9	2,27±0,15/ 3,07±1,73	5,29±0,15/ 6,38±1,86*	5,60±0,15/ 6,77±1,87	5,94±0,15/ 7,19±1,89	5,60±0,15/ 6,77±1,87
ЛУ-7600	9mz	-45,8	33,2	34,3	53,8	34,2	современный/современный	5,44±0,14/ 6,23±0,27*	5,70±0,14/ 6,54±0,28	9,32±0,14/ 10,59±0,35	5,68±0,14/ 6,51±0,28
ЛУ-6975	Куртяево (скважина)	124,2	66,4	69,3	51,0	80,4	13,32±0,08/ 16,02±0,18	8,29±0,08/ 9,26±0,14	8,63±0,08/ 9,69±0,17*	6,17±0,08/ 7,06±0,15	9,83±0,08/ 11,28±0,22
ЛУ-6968	Куртяево (источник)	163,7	74,6	77,9	50,8	94,2	19,45±0,13/ 23,43±0,23	13,14±0,13/ 15,75±0,25	13,49±0,13/ 16,27±0,25*	10,05±0,13/ 11,67±0,29	15,02±0,13/ 18,25±0,20
ЛУ-6984	Беломорье-1	102,5	63,8	66,4	53,1	74,5	23,24±0,33/ 27,46±0,35*	19,44±0,33/ 23,43±0,45	19,74±0,33/ 23,80±0,48	17,96±0,33/ 21,72±0,47	20,68±0,33/ 24,90±0,45
ЛУ-7596	Мироново	72,5	56,9	59,3	52,4	63,4	30,44±1,27/ 34,79±1,62*	28,49±1,27/ 32,82±1,42	28,82±1,27/ 33,10±1,44	27,83±1,27/ 32,22±1,44	29,36±1,27/ 33,59±1,52

Примечания: 1. Модели: I&P – Ingerson and Pearson; M – Mook; T – Tamers; F&G – Fontes and Garnier; H&P – Han and Plummer.
 2. Калиброванный возраст (cal BP) определен с использованием программ «OxCal 4.2» и «IntCal 13» с неопределенностью 2σ [18].
 3. * – возраста подземных вод, определенные по моделям, наиболее полно учитывающим влияние процессов изотопного обмена на расчетные значения $^{14}\text{C}_0$.

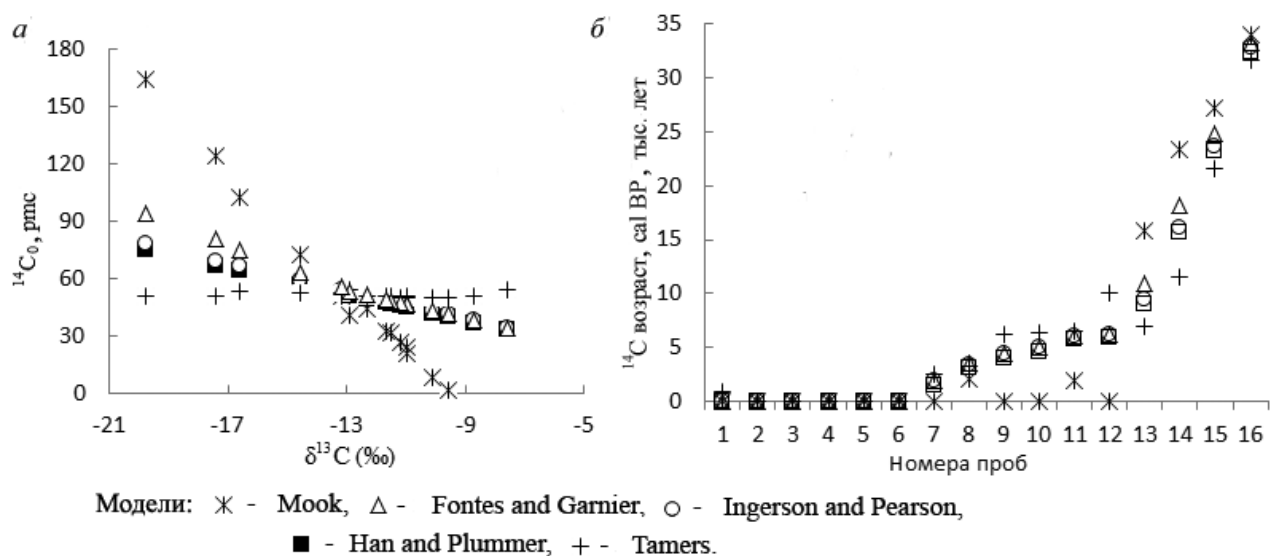


Рис. 2. Сопоставление расчетных значений исходной активности радиоуглерода ($^{14}\text{C}_0$) в датированных образцах (а) и радиоуглеродного возраста (б), определенных в подземных водах по различным моделям (номера проб см. табл. 1)

минералами), но не учитывает процессов, изменяющих изотопный состав TDIC в условиях зоны аэрации и водоносного горизонта. Таким образом, эта модель может использоваться только при $^{13}\text{C} \approx 0,5(^{13}\text{C}_g + ^{13}\text{C}_s)$.

Вычисленные по моделям Ingerson and Pearson [11, 12], Fontes and Garnier [13, 14], Han and Plummer [17] значения $^{14}\text{C}_0$ различаются не более чем на 5 %.

Модель Ingerson and Pearson учитывает двухкомпонентный процесс смешения ^{14}C TDIC, переходящего в подземные воды за счет растворения почвенного CO_2 (100 pmc), и ^{14}C TDIC, поступающего за счет растворения не содержащих ^{14}C карбонатов водоносного горизонта (0 pmc). В уравнение смешения включены также значения, характеризующие изотопный состав стабильного углерода: $\delta^{13}\text{C}_g = (-25) - (-26) \text{‰}$ и $\delta^{13}\text{C}_s = 0 - (+2,5) \text{‰}$. Процессы инконгруэнтного растворения, приводящие к изотопному обмену между карбонатами водоносного горизонта и TDIC без сопутствующих изменений в химическом составе воды, не включены в эту модель [17]. Fontes

and Garnier предложили учитывать не только процесс изотопного обмена между TDIC и газообразным CO_2 в системах, открытых для почвенного CO_2 в ненасыщенной зоне, но и обмен между TDIC и твердыми карбонатными минералами в системах, закрытых для почвенного CO_2 в зоне насыщения.

Han and Plummer, выполнив анализ модели Fontes and Garnier, сделали вывод о том, что она содержит ошибку, так как основана на неадекватном уравнении масс-баланса, и произвели повторный вывод этой модели. Различия в их предпосылках состоят в том, что вместо использования газообразного CO_2 и твердых карбонатов в виде двух конечных членов (end members) системы нужно использовать три конечных члена, включающие газообразный CO_2 , TDIC и твердый карбонат. Кроме того, по их мнению, не существует прямого изотопного обмена между газообразным CO_2 и твердым минералом. Вместо этого происходит изотопный обмен почвенного CO_2 с твердыми минералами через TDIC.

Особняком стоит модель Mook [15, 16]. Полученные по ней значения $^{14}\text{C}_0$ не сопоставимы с результатами, полученными по другим моделям. Это объясняется тем, что она, в дополнение к растворению твердых карбонатных минералов при взаимодействии их с растворенным биогенным CO_2 по реакции (3), учитывает процесс изотопного обмена между TDIC и газообразным CO_2 в процессе инфильтрации в зоне аэрации. Эта модель относится к системе, которая является лишь частично открытой, т. е. TDIC в воде во время инфильтрации подвергается воздействию почвенного воздуха в течение ограниченного времени. Дальнейшее влияние изотопных обменных процессов, после того как система становится закрытой, в ней не рассматривается. Поэтому она наиболее приемлема для подземных вод с $^{13}\text{C} < 0,5(^{13}\text{C}_g + ^{13}\text{C}_s)$. Остальные модели целесообразно использовать при $^{13}\text{C} > 0,5(^{13}\text{C}_g + ^{13}\text{C}_s)$ [17]. Однако по двум пробам, отобраным из четвертичных водоносных горизонтов скважины и источника Куртяево, по модели Mook $^{14}\text{C}_0 = 124\text{--}164$ pmc. В этих случаях также в первом приближении используется модель Ingerson and Pearson [8].

Как показывают результаты наших оценок радиоуглеродного возраста подземных вод Северо-Двинской впадины, при преобладании изотопного обмена между карбонатными минералами и TDIC использование более простой модели Ingerson and Pearson завышает возраст подземных вод от ~5 % в старых водах (возрастом до 10 тыс. лет) до ~20 % в молодых (возрастом до 2 тыс. лет) по сравнению с моделью Han and Plummer. При преобладании изотопного обмена между биогенным CO_2 и TDIC расхождение в результатах расчетов по всем моделям значительны по сравнению с определенными по модели Mook. Модель Tamets может использоваться с точностью 5–25 % в сравнительно узком интервале изменений $\delta^{13}\text{C}$ – от –11 до –13 ‰.

Приведенные в табл. 3 результаты радиоуглеродного датирования позволяют выделить наименее защищенные от поверхностных загрязнений участки развития пресных подзем-

ных вод в четвертичных и каменноугольных отложениях (скважины «Лесное», «Ильино», 8qc, 2o, 3u), а также наименее минерализованных подземных вод в отложениях падунской свиты венда (ВПС-28). Радиоуглеродный возраст этих вод определяется как «современный», для более точного их датирования нужно использовать короткоживущие изотопы и техногенные индикаторы, такие как тритий (^3H), хлорфторуглероды (CFCs), гексафторид серы (SF_6). Концентрации их в атмосфере резко возросли в середине XX века вследствие термоядерных испытаний и развития атомной энергетики (^3H), широкого использования в холодильных установках, кондиционерах и системах отвода тепла (CFCs), в электротехнической, электронной, металлургической промышленности (SF_6). Соответственно, и в подземных водах образовалась своеобразная «метка», позволяющая определять время их зарождения при инфильтрации атмосферных осадков в областях питания. Пресные воды, вскрытые остальными скважинами, имеют возраст от $(1,81 \pm 0,21)$ до $(6,38 \pm 1,86)$ тыс. лет, что позволяет считать их защищенными от поверхностных загрязнений.

Минеральные воды имеют позднеплейстоценовый возраст, они могут загрязняться с поверхности только по стволам скважин в случае технических дефектов при их сооружении и эксплуатации. Поэтому для определения причин многолетних изменений химического и изотопного составов этих вод необходим анализ гидродинамических и гидрохимических условий в системе водоносных горизонтов.

Выводы

1. Результаты исследований карбонатов, осажденных из проб подземных вод, отобранных из скважин и источников в песчаных и карбонатных отложениях Северо-Двинской впадины в зоне сочленения Мезенской синеклизы с Балтийским щитом, показали, что при оценке возраста старых подземных вод (более 2 тыс. лет) с $\delta^{13}\text{C} > -13$ ‰ можно в первом приближении использовать сравнительно простую модель Ingerson and Pearson. При значениях $\delta^{13}\text{C} < -13$ ‰ результаты расчетов по сравнительно простым моделям не

сопоставимы с расчетами по модели Моок, учитывающей большее количество факторов, влияющих на точность оценок. Если значения $^{14}\text{C}_0$ по модели Моок превышают 102,5 pmc, также используется модель Ingerson and Pearson.

2. Оценка радиоуглеродного возраста подземных вод позволила выделить наиболее подверженные поверхностному загрязнению области распространения пресных подземных вод в четвертичных и каменноугольных отложениях, а также наименее минерализованных подземных вод в отложениях падунской свиты венда. В то же время погрешность

метода не позволяет оценить их точный возраст. Для этого целесообразно использовать короткоживущие изотопы и техногенные индикаторы.

3. Широко используемые для бальнеологических целей минеральные воды наименее подвержены поверхностным загрязнениям, так как надежно изолированы с поверхности водупорными отложениями. В то же время нельзя исключать возможность изменения их качества в результате перетоков по стволам скважин из смежных горизонтов в случае технических дефектов при сооружении и эксплуатации этих скважин.

Список литературы

1. Малов А.И., Гонтарев М.В., Зыков С.Б., Поршнев А.И. Многолетние изменения активностей изотопов урана в подземных водах венда Мезенской синеклизы // Вестн. Сев. (Арктич.) федер. ун-та. Сер.: Естеств. науки. 2014. № 2. С. 23–31.
2. Малов А.И., Зыков С.Б., Поршнев А.И., Гонтарев М.В. Фундаментальные основы экологически безопасных технологий освоения природных ресурсов Западно-Арктического сектора Российской Федерации // Георесурсы. Геоэнергетика. Геополитика. 2014. № 1(9). С. 1–16.
3. Malov A.I. Estimation of Uranium Migration Parameters in Sandstone Aquifers // Journal of Environmental Radioactivity. 2016. Vol. 153. P. 61–67.
4. Arslanov Kh.A., Tertychnaya T.V., Chernov S.B. Problems and Methods of Dating Low-Activity Samples by Liquid Scintillation Counting // Radiocarbon. 1993. Vol. 35, № 3. P. 393–398.
5. Münnich K.O. Messungen des ^{14}C -Gehaltes von hartem Grundwasser // Naturwissenschaften. 1957. Vol. 44, № 2. P. 32–34.
6. Stuiver M., Polach H.E. Reporting of ^{14}C data // Radiocarbon. 1977. Vol. 19, № 3. P. 355–363.
7. Арсланов Х.А. Радиоуглерод: геохимия и геохронология. Л., 1987. 300 с.
8. Han L.F., Plummer N. A Review of Single-Sample-Based Models and Other Approaches for Radiocarbon Dating of Dissolved Inorganic Carbon in Groundwater // Earth-Science Reviews. 2016. Vol. 152. P. 119–142.
9. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли. М., 2009. 632 с.
10. Tamers M.A. Validity of Radiocarbon Dates in Groundwater // Geophys. Surv. 1975. Vol. 2. P. 217–239.
11. Ingerson E., Pearson F.J. Jr. Estimation of Age and Rate of Motion of Groundwater by the ^{14}C Method // Recent Researches in the Fields of Hydrosphere, Atmosphere and Nuclear Geochemistry. Tokyo, 1964. P. 263–283.
12. Pearson F.J. Jr., Hanshaw B.B. Sources of Dissolved Carbonate Species in Groundwater and Their Effects on Carbon-14 Dating // Isotope Hydrology. Vienna, 1970. P. 271–286.
13. Fontes J.Ch. Dating of Groundwater // Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology. Vienna, 1983. P. 285–317.
14. Fontes J.Ch., Garnier J.M. Determination of the Initial ^{14}C Activity of the Total Dissolved Carbon. A Review of Existing Models and a New Approach // Water Resources Research. 1979. Vol. 12. P. 399–413.
15. Mook W.G. On the Reconstruction of the Initial ^{14}C Content of Groundwater from the Chemical and Isotopic Composition // Proc. of 8th Int. Conf. on Radiocarbon Dating. New Zealand, Wellington, 1972. Vol. 1. P. 342–352.
16. Mook W.G. The Dissolution-Exchange Model for Dating Groundwater with ^{14}C // Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology. Vienna, 1976. P. 213–225.

17. Han L.F., Plummer L.N. Revision of Fontes & Garnier's Model for the Initial ^{14}C Content of Dissolved Inorganic Carbon Used in Groundwater Dating // *Chem. Geol.* 2013. Vol. 351. P. 105–114.

18. Reimer P.J., Bard E., Bayliss A., Beck J.W., Blackwell P.G., Bronk Ramsey C., Buck C.E., Cheng H., Edwards R.L., Friedrich M., Grootes P.M., Guilderson T.P., Hafliðason H., Hajdas I., Hatté C., Heaton T.J., Hoffmann D.L., Hogg A.G., Hughen K.A., Kaiser K.F., Kromer B., Manning S.W., Niu M., Reimer R.W., Richards D.A., Scott E.M., Southon J.R., Staff R.A., Turney C.S.M., van der Plicht J. IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0-50,000 Years Cal BP // *Radiocarbon*. 2013. Vol. 55. P. 1869–1887.

References

1. Malov A.I., Gontarev M.V., Zykov S.B., Porshnev A.I. Mnogoletnie izmeneniya aktivnostey izotopov urana v podzemnykh vodakh venda Mezenskoy sineklizy [Long-Term Changes in the Uranium Isotopes Activity in the Vendian Groundwater of the Mezen Syncline]. *Vestnik Severnogo (Arkticheskogo) federal'nogo universiteta. Ser.: Estestvennye nauki*, 2014, no. 2, pp. 23–31.

2. Malov A.I., Zykov S.B., Porshnev A.I., Gontarev M.V. Fundamental'nye osnovy ekologicheski bezopasnykh tekhnologiy osvoeniya prirodnykh resursov Zapadno-Arkticheskogo sektora Rossiyskoy Federatsii [Fundamental Principles of Environmentally Friendly Technologies of the Natural Resources Development in the Western Arctic Sector of the Russian Federation]. *Georesursy. Geoenergetika. Geopolitika* [Georesources. Geoenergetics. Geopolitics], 2014, no. 1(9), pp. 1–16.

3. Malov A.I. Estimation of Uranium Migration Parameters in Sandstone Aquifers. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2016, vol. 153, pp. 61–67.

4. Arslanov Kh.A., Tertychnaya T.V., Chernov S.B. Problems and Methods of Dating Low-Activity Samples by Liquid Scintillation Counting. *Radiocarbon*, 1993, vol. 35, no. 3, pp. 393–398.

5. Münnich K.O. Messungen des ^{14}C -Gehaltes von hartem Grundwasser. *Naturwissenschaften*, 1957, vol. 44, no. 2, pp. 32–34.

6. Stuiver M., Polach H.E. Reporting of ^{14}C Data. *Radiocarbon*, 1977, vol. 19, no. 3, pp. 355–363.

7. Arslanov Kh.A. *Radiouglerod: geokhimiya i geokhronologiya* [Radiocarbon: Geochemistry and Geochronology]. Leningrad, 1987. 300 p.

8. Han L.F., Plummer L.N. A Review of Single-Sample-Based Models and Other Approaches for Radiocarbon Dating of Dissolved Inorganic Carbon in Groundwater. *Earth-Science Reviews*, 2016, vol. 152, pp. 119–142.

9. Ferronskiy V.I., Polyakov V.A. *Izotopiya gidrosfery Zemli* [Isotopy of the Earth's Hydrosphere]. Moscow, 2009. 632 p.

10. Tamers M.A. Validity of Radiocarbon Dates in Groundwater. *Geophysical Survey*, 1975, vol. 2, pp. 217–239.

11. Ingerson E., Pearson F.J. Jr. Estimation of Age and Rate of Motion of Groundwater by the ^{14}C Method. *Recent Researches in the Fields of Hydrosphere, Atmosphere and Nuclear Geochemistry*. Ed. by Y. Miyake, T. Koyama. Tokyo, 1964, pp. 263–283.

12. Pearson F.J. Jr., Hanshaw B.B. Sources of Dissolved Carbonate Species in Groundwater and Their Effects on Carbon-14 Dating. *Isotope Hydrology*. Vienna, 1970, pp. 271–286.

13. Fontes J.Ch. Dating of Groundwater. *Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology*. Vienna, 1983, pp. 285–317.

14. Fontes J.Ch., Garnier J.M. Determination of the Initial ^{14}C Activity of the Total Dissolved Carbon: a Review of the Existing Models and New Approach. *Water Resources Research*, 1979, vol. 15, pp. 399–413.

15. Mook W.G. On the Reconstruction of the Initial ^{14}C Content of Groundwater from the Chemical and Isotopic Composition. *Proc. 8th Int. Conf. on Radiocarbon Dating*. New Zealand, Wellington, 1972, vol. 1, pp. 342–352.

16. Mook W.G. The Dissolution-Exchange Model for Dating Groundwater with ^{14}C . *Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology*. Vienna, 1976, pp. 213–225.

17. Han L.F., Plummer L.N. Revision of Fontes & Garnier's Model for the Initial ^{14}C Content of Dissolved Inorganic Carbon Used in Groundwater Dating. *Chem. Geol.*, 2013, vol. 351, pp. 105–114.

18. Reimer P.J., Bard E., Bayliss A., Beck J.W., Blackwell P.G., Bronk Ramsey C., Buck C.E., Cheng H., Edwards R.L., Friedrich M., Grootes P.M., Guilderson T.P., Hafliðason H., Hajdas I., Hatté C., Heaton T.J., Hoffmann D.L., Hogg A.G., Hughen K.A., Kaiser K.F., Kromer B., Manning S.W., Niu M., Reimer R.W., Richards D.A., Scott E.M., Southon J.R., Staff R.A., Turney C.S.M., van der Plicht J. IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0-50,000 Years Cal BP. *Radiocarbon*, 2013, vol. 55, pp. 1869–1887.

*Aleksandr I. Malov**, *Mikhail V. Gontarev**, *Khikmatulla A. Arslanov***,
*Fedor E. Maksimov***, *Aleksey Yu. Petrov***

*Federal Center for Integrated Arctic Research,
Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk, Russian Federation)

**Saint Petersburg State University (Saint Petersburg, Russian Federation)

RADIOCARBON DATING OF GROUNDWATER OF THE NORTHERN DVINA DEPRESSION

Tracers are the powerful tool to clarify the conceptual models of groundwater and the management strategy, including the conservation practices. They can provide substantial support for the identification and modeling of a pollutant flux as well as its transit time distribution and transfer into the aquifers. We studied groundwater samples in wells and springs of the sandy and carbonate deposits of the Northern Dvina depression at the junction zone of the Mezen syncline and the Fennoscandian Shield. In assessing of old groundwater of the age of more than two thousand years and $\delta^{13}\text{C} > -13\text{‰}$ ($\delta^{13}\text{C}$ is an indicator characterizing the ratio of carbon isotopes ^{13}C and ^{12}C in a sample compared to the standard) on a first approximation we can use a relatively simple Ingerson and Pearson model. The Mook model is most suitable when $\delta^{13}\text{C} < -13\text{‰}$. However, if the calculated value of the original radiocarbon activity in the collecting area exceeds 102.5 pmc we also use the Ingerson and Pearson model. The results of radiocarbon dating allowed us to identify the most vulnerable developing areas of fresh groundwater from the surface contamination in the quaternary deposits and coal formations, as well as the areas of the least mineralized groundwater in the Vendian Padun Formations. The radiocarbon age of these waters is defined as “modern”; for a more precise dating the short-lived isotopes should be used. Mineral waters are of the Late Pleistocene age; they can be contaminated from the surface only through the boreholes in case of technical defects in the construction and operation. Therefore, to determine the causes of long-term changes in the chemical and isotopic composition of these waters we should analyze the hydrodynamic and hydrochemical conditions in the aquifer system.

Keywords: *radiocarbon dating of groundwater, carbon isotope, mineral water, Northern Dvina depression.*

Received on April 18, 2016
Поступила 18.04.2016

Corresponding author: Aleksandr Malov, *address:* Naberezhnaya Severnoy Dviny, 23, Arkhangelsk, 163061, Russian Federation; *e-mail:* malovai@yandex.ru.

For citation: Malov A.I., Gontarev M.V., Arslanov Kh.A., Maksimov F.E., Petrov A.Yu. Radiocarbon Dating of Groundwater of the Northern Dvina Depression. *Vestnik Severnogo (Arkticheskogo) federal'nogo universiteta. Ser.: Estestvennye nauki*, 2016, no. 4, pp. 5–16. doi: 10.17238/issn2227-6572.2016.4.5.