

Демихов Ю.Н., Фомин Ю.А.
Институт геохимии окружающей среды

ДЕЙТЕРИЙ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ УКРАИНСКОГО ШИТА

**Светлой памяти Фридриха Ивановича Жукова,
с кем начинали эту работу, посвящается.**

Приведен изотопный состав водорода природных вод различных источников — водотоков, родников, колодцев, скважин (всего 163) в районе развития урановых месторождений альбититовой формации и на прилегающих площадях. Исследованы закономерности распределения дейтерия с учетом ландшафтно-геохимических условий района и особенностей состава вод. Установлен характер взаимоотношения в водах дейтерия с ураном и радием.

Введение

Гидрогеохимические методы находят широкое применение при поисках урановых месторождений [14]. Учитывая значительную и все возрастающую долю в мировых запасах урана молодых поверхностных его концентраций [2, 6, 13], для которых генетическая связь с деятельностью грунтовых вод особенно важна, представляется целесообразным возобновление таких гидрогеохимических работ на Украинском щите, включая изучение изотопного состава воды.

Серьезное обзорное исследование изотопного состава водорода и кислорода природных вод, в том числе Украины, хотя и практически вне связи с рудными процессами, было проведено В.Е. Ветштейном [1]. Интерес представляет соотношение δD и $\delta^{18}O$ воды сезонных атмосферных осадков в течение года, в частности в Бобринце Кировоградской области, т.е. в районе наших исследований.

Изучение изотопного состава водорода природных вод Украинского щита было начато нами еще под руководством и при непосредственном участии Ф.И. Жукова. Основной массив водных проб по району урановых месторождений альбититовой формации (Кировоградский мегаблок [2, 4]) был отобран Ю.Н. Демиховым в июле 1979 года. Тогда же совместно с Н.А. Викторовой (ГПП «Кировгеология») были опробованы водные источники в Кировограде и его окрестностях; для этих проб, кроме значений δD H_2O , определены общая минерализация воды и качественный состав катионной и анионной их составляющих, а также концентрация в них урана и радия. Отбор проб по району сопровождался определением водородного показателя (рН) вод.

Цель настоящей статьи заключается в раскрытии закономерностей распределения дейтерия в воде природных (водотоки, родники) и искусственных (колодцы, скважины) источников в районе развития урановорудных альбититов (и на прилегающих площадях) с учетом ландшафтно-геохимических условий, а также взаимоотношения в водах дейтерия с ураном и главным дочерним продуктом его распада — радием. Мы полагаем, что эта работа может быть полезной как геологам, занимающимся изучением урановорудной системы во взаимосвязи древних (раннедокембрийских) и молодых (вплоть до современных) месторождений урана, так и экологам — для оценки степени экологической опасности процессов разрушения (в том числе и техногенного) альбититовых месторождений, транспортировки вещества с последующим его отложением в поверхностных условиях.

Ландшафтно-геохимические условия района

Исследования проводились в разных ландшафтно-геохимических условиях. Самый северный (условный) профиль проходит в верховьях системы рек Тетерев—Случь в пределах Южного Полесья. Непосредственно район альбититовых месторождений и примыкающие к нему территории (рис.1) находятся в области перехода лесостепной

(северной и южной) и степной (северной) ландшафтно-геохимических зон. Необходимые сведения относительно этих зон приводятся по данным Б. Ф. Мицкевича [9] с учетом наших дополнений.

Южнополесская зона характеризуется значительной расчлененностью рельефа с развитием денудационных форм, меньшей, по сравнению с Северным Полесьем, заболоченностью, особенно в речных долинах, и существенно занята лесной растительностью. Важно отметить общий наклон поверхности на север и северо-восток. Климат умеренно-континентальный увлажненный. Коэффициент увлажнения не превышает 1,0–1,2 при среднегодовом количестве осадков 550–600 мм и среднегодовой температуре от +6 до +7° С.

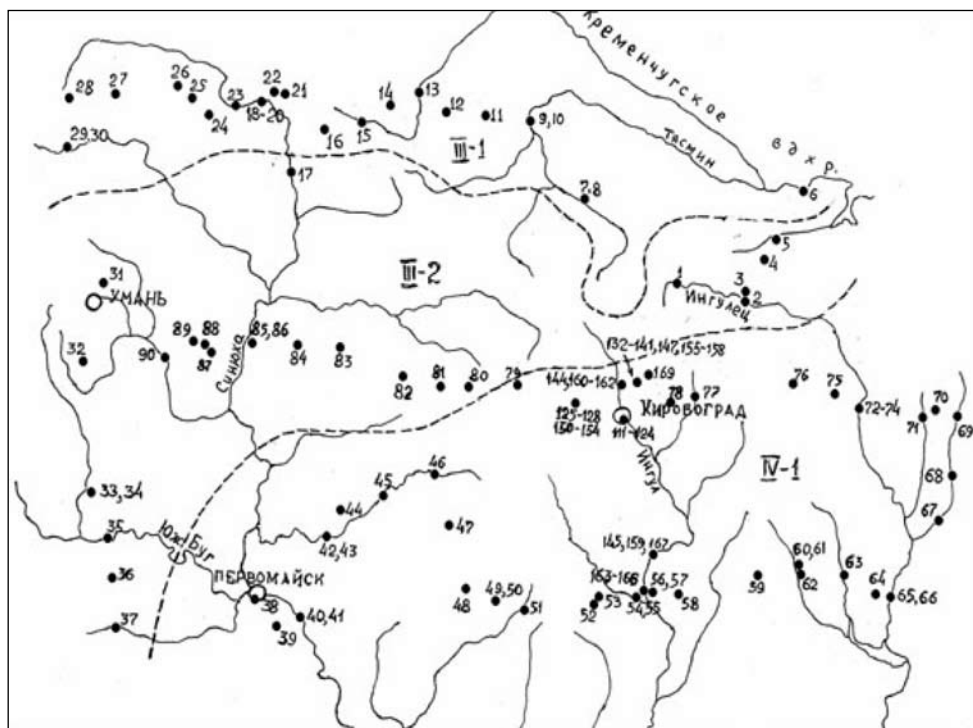


Рис.1. Схема опробования природных вод района урановых месторождений альбититовой формации. Пунктиром показаны границы ландшафтно-геохимических зон (по Б.Ф.Мицкевичу [9]): III-1 — северная лесостепная, III-2 — южная лесостепная, IV-1 — северная степная

Осадочный чехол мощностью 5–10 м (с уменьшением в бортах рек) сложен, в основном, четвертичными водно-ледниковыми образованиями; палеогеновые отложения развиты значительно меньше. Характерная для чехла примесь лёссов влияет на состав поверхностных и подземных вод, обогащая их карбонатами Са и Mg. Минерализация вод увеличивается с севера на юг, но, как правило, не превышает 0,5 г/л. По составу воды являются гидрокарбонатно-кальциевыми, заметно влияние органики. Геохимическая обстановка характеризуется как окислительная — от слабокислой до нейтральной (рН вод р. Тетерев 5,8–6,2). Наши данные по 14 источникам, в основном колодцам (табл. 3, 4), свидетельствуют о преимущественно кислой (реже нейтральной) реакции вод этой зоны: рН = 4,5–7,0 (среднее 6,2). Обусловленный геоморфологическими особенностями местности, интенсивный сток поверхностных вод приводит к росту водообмена с поверхностью.

Лесостепная зона включает в себя Приднепровское поднятие (междуречье Днепра — Южного Буга), т.е. большую часть нашего района, представляющую собой поднятую волнистую равнину с абсолютными отметками 230–320 м и остаточной лесной и луговой растительностью. Глубина расчлененности рельефа возрастает в южном направлении до 20–80 м, редко больше. Район характеризуется переменной влажностью, испарение равно количеству осадков или несколько превышает его. Коэффициент увлажнения 0,8–1,0. Среднегодовое количество атмосферных осадков 450–550 мм; осадки часто в виде

ливней, что способствует преобладающему развитию поверхностных стоков, в меньшей степени инфильтрации. Среднегодовая температура воздуха (°С) от +7 до +8, в январе от -5 до -8, в июле от +20 до +21. В направлении с севера на юго-восток климат несколько изменяется с усилением его континентальных и аридных факторов.

В этом же направлении меняется мощность и состав осадочного чехла: от преобладания на севере четвертичных лессовидных суглинков (2–15 м) до возрастания на юге и востоке роли палеоген-неогеновых отложений (от первых до 60–100 м) и содержания карбонатов в их составе. Среди третичных образований особо отметим углистые песчано-глинистые отложения бучакской свиты и перекрывающие их известняковые пески и мергели киевской свиты, а также водоносные глауконитовые и другие пески харьковской и полтавской свит. Под отложениями чехла почти повсеместно вскрывается размытая (допалеогеновая) кора выветривания с типично каолиновым профилем и проявлением всех трех ее зон: верхней каолиновой, каолинит-гидрослюдистой и дезинтеграции пород фундамента. Общая мощность ее, например, в пределах Тальновской площади (В.И. Почтаренко, Ю.А. Фомин и др., 1985) составляет 10–30, вблизи тектонических нарушений до 80–90 м.

Достаточно глубокое расчленение поверхности, особенно в южной части зоны, способствует понижению уровня подземных вод, играющих важную роль в питании водотоков, в частности, в засушливые периоды. Следствием увеличения карбонатности отложений чехла является повышение минерализации поверхностных и подземных вод. Например, общая минерализация пластовых вод в этой части щита составляет 1–2 г/л [4]. Химический состав их преимущественно гидрокарбонатно-кальциево-магниевого, а свойства связаны с количественным ограничением органического вещества. Как поверхностные, так и подземные воды имеют слабокислые или нейтральные и преимущественно окислительные свойства; восстановительная реакция поверхностных вод сохраняется на отдельных заболоченных участках. Значения рН вод (рек Синюха и Тясмин) составляют 5,5–7,0. При сравнении (по нашим данным) вод северной и южной лесостепной зоны выявляется несколько более щелочной характер последних (табл. 3, 4): рН=5,0–7,0 (среднее по 24 пробам 5,7) и 5,0–8,0 (среднее по 24 пробам 6,5) соответственно, а также (судя по 1 пробе) воды приднестровской лесостепной зоны (7,5).

Северная степная зона в пределах изученного района представлена междуречьем рек Южный Буг – Ингул – Ингулец. Это волнистая равнина (отрог Приднепровского поднятия) с расчлененным долинно-балочным рельефом (глубина колеблется в пределах 50–100 м), травянистой степной растительностью и общим наклоном на юго-восток. Климат континентальный с недостаточным увлажнением; коэффициент увлажнения 0,5–0,7. Среднегодовое количество осадков составляет 350–450 мм, уменьшаясь с севера на юг. Осадки в течение года неравномерны, 60–70% их выпадает в виде ливней и расходуются главным образом на сток и испарение. Среднегодовая температура воздуха (°С) составляет от +3 до +9, в январе от -3 до -4, в июне от +22 до +23. Самой характерной чертой климата степного района в целом является дефицит влаги, что отражается на гидрологических процессах, химическом составе поверхностных и подземных вод, процессах выветривания, почвообразования и формирования растительного покрова.

В строении чехла главная роль принадлежит палеоген-неогеновым отложениям, в том числе бучакской свиты (эоцен), и континентальным осадкам четвертичного возраста; мощность чехла достигает 100 м и более, резко снижаясь только в долинах рек и глубоких балках, часто в непосредственной близости от уровня грунтовых вод. Особенностью чехла является значительное участие в его составе карбонатных пород, в частности, мергелей, известковистых глин и песчаников киевской свиты. Повышенным количеством карбоната отличаются и четвертичные лессовидные суглинки. Глины полтавской свиты (миоцен) и четвертичные осадки содержат также гипс, количество которого уменьшается на юг. Весьма характерна кора выветривания с развитием всех ее зон, мощностью (около альбититовых месторождений [2]) порядка 5–25 м.

Расчлененный рельеф обуславливает взаимосвязь поверхностных и грунтовых вод и участие последних в питании водотоков в летний засушливый период, а сухость климата ограничивает развитие гидрографической сети. Присутствие карбонатов и гипса в

породах чехла в условиях сухости климата приводит к высокой минерализации как подземных, так и поверхностных вод (до 3,5 г/л) и непостоянству их химического состава. Преимущественно развит сульфатно-натриевый тип вод, который в восточной части района меняется на сульфатно-гидрокарбонатный, а в западной — на хлоридно-сульфатный. По нашим данным, относящимся к источникам в Кировограде и его окрестностях (колодцы, скважины и водотоки в верховьях р. Ингул, всего 31 источник), общая минерализация вод составляет 0,6–3,2 г/л. По составу вод преобладают гидрокарбонатно-сульфатные, гидрокарбонатные и сульфатные (кальциевые и натриевые) типы; в воде единичных источников присутствуют хлорид-ион и магний. Именно хлоридно-магниевые воды оказываются наиболее минерализованными, пониженная минерализация присуща гидрокарбонатному типу (табл. 5 и табл.6).

Поверхностным водам присущи окислительные свойства, восстановительные особенности установлены только в отдельных участках с заболоченностью или застойными водами. Значения рН вод в Южном Буге (5,5–6,7) и системе Ингул – Ингулец (6,0–6,5) указывают на слабокислую или близкую к нейтральной их реакцию. Щелочно-кислотные и особенно окислительно-восстановительные особенности подземных вод, по мнению Б.Ф. Мицкевича, зависят от водоносного горизонта, глубины его залегания и литологического состава. Подземные воды, как правило, характеризуются слабой щелочностью, максимальной в трещинных водах кристаллических пород ($\text{pH} > 7$) [9]. Судя по нашим данным (табл. 3), рН вод в 42 источниках степного ландшафта составляет 4,5–8,0 (в среднем 6,6), т.е. лишь немногим выше водородного показателя вод южной лесостепной зоны, но именно в южной части района находятся источники (всего 8) со щелочной реакцией вод ($\text{pH} = 7,5–8,0$). Окислительно-восстановительные условия, согласно данным И.Г. Минеевой по альбититовым месторождениям [2, 8], изменяются в широких пределах. Наряду с окислительными водами, обычными для поверхностных условий и тектоногенных зон глубинного их проникновения, фиксируются также участки с восстановительными свойствами вод, связанные, в основном, с бучакскими песчаниками, содержащими углефицированные растительные остатки, а также с зонами коры выветривания ниже уровня грунтовых вод.

В заключение отметим следующее. Природные воды Кировограда и его окрестностей, т.е. функционирующие в непосредственной близости от месторождений ураноносных альбититов, по своему составу имеют отчетливые признаки вод лесостепной и степной зон. Прежде всего, это присутствие в водах гидрокарбонат-кальциевой и сульфат-натриевой составляющих в равной степени. Такой переменный состав вод, на наш взгляд, может иметь альтернативное объяснение, а именно: пространственным совпадением месторождений с областью ландшафтно-геохимического перехода и/или интенсивным выветриванием обогащенных сульфидами (пиритом) альбититов в окислительных условиях. Первое положение вполне обосновано региональными работами, в частности, по ландшафтно-геохимическому районированию этих площадей [4, 9, 10], второе убедительно показано локальными исследованиями конкретных альбититовых месторождений [2, 8].

Содержание дейтерия в природных водах района

Исходный аналитический материал с измеренным изотопным составом водорода и рассчитанным непосредственным содержанием дейтерия в воде опробованных источников (всего 163 пробы), а также другие геохимические данные по этим источникам приведены в табл. 1, 2.

При использовании приведенного материала, прежде всего, следует иметь в виду, что опробование большинства источников (всех, кроме 14 источников зоны южного Полесья и 1 источника приднестровской лесостепной зоны) проводилось в июле, т.е. в наиболее жаркое и засушливое время года. Согласно исследованиям В.Е. Ветштейна [1], именно этот сезон характеризуется максимальным утяжелением водорода (и кислорода) природных вод, во всяком случае, атмосферных. Этот вывод относится, в том числе, и к району наших исследований, поскольку одна из станций наблюдения располагалась в пос. Бобринец Кировоградской обл. Воды южнополесской и приднестровской зон (15 проб) были отобраны в конце мая.

Таблица 1. Изотопный состав водорода природных вод центральной части Украинского щита

№ проб	Источник, глубина, м.	Привязка	pH	Изотопн. состав H	
				$\delta D, \text{‰}$	D, ppm
II. Южнополесская ландшафтно-геохимическая зона					
91	Колодец 4,5	с. Юров Киевской обл.	4,5	-82	143,0
92	Колодец 11,0	с. Сытники Киевской обл.	6,5	-84	142,7
93	Колодец 5,0	с. Небелица Киевской обл.	7,0	-88	142,0
94	Колодец 8,5	с. Ставище Житомирской обл.	6,5	-92	141,4
95	Колодец 9,2	с. Кочеров Житомирской обл.	6,0	-81	143,1
96	Водопровод	г. Коростышев Житомирской обл.	5,0	-75	144,1
97	Колодец 6,0	с. Ивановка Житомирской обл.	7,0	-77	143,8
98	Колодец 4,5	с. Березовка Житомирской обл.	6,5	-84	142,6
99	Колодец 3,5	с. Выдумка Житомирской обл.	6,5	-70	144,8
100	Колодец 5,5	с. Броники Житомирской обл.	7,0	-78	143,6
101	Колодец 3,0	г. Новгород-Волынский Житом. обл.	7,0	-78	143,6
102	Колодец 4,0	г. Корец Ровенской обл.	6,0	-92	141,4
103	Колодец 37,0	с. Белая Крыница Ровенской обл.	6,0	-88	142,0
104	Колодец 17,0	с. Тараканов Ровенской обл.	5,0	-76	143,9
III-1. Северная лесостепная ландшафтно-геохимическая зона					
105	Колодец 3,5	с. Горенка Тернопольской обл.	7,0	-80	143,3
6	Скважина	с. Б. Андрусовка Кировоград. обл.	7,0	-96	140,8
7	Колодец 7,0	с. Каменка Черкасской обл.	7,0	-94	141,1
8	Родник излив.	там же	7,0	-88	142,0
9	Колодец 19,5	г. Смела Черкасской обл.	5,5	-78	143,6
10	Водоток	Там же, р. Тясмин	5,0	-55	147,2
11	Колодец 19,7	с. Балаклея Черкасской обл.	7,0	-88	142,0
12	Колодец 11,0	с. Орловец Черкасской обл.	5,0	-93	141,2
13	Колодец 27,0	с. Городище Черкасской обл.	5,0	-87	142,2
14	Колодец 13,0	с. Петропавловка Черкасской обл.	5,0	-80	143,3
15	Колодец 18,5	с. Ольшаны Черкасской обл.	5,0	-82	143,0
16	Колодец 15,2	с. Тарасовка Черкасской обл.	5,0	-80	143,3
18	Колодец 6,3	с. Лысянка Черкасской обл.	5,0	-76	143,9
20	Родник	там же, р. Гнилой Тикич	5,0	-77	143,8
21	Колодец 18,1	с. Почапинцы Черкасской обл.	5,0	-90	141,7
22	Колодец 12,5	с. Верещаки Черкасской обл.	5,5	-96	140,8
23	Колодец 14,5	с. Бужанка Черкасской обл.	5,0	-	-
24	Колодец 9,0	с. Баштечки Черкасской обл.	5,5	-82	143,0
25	Колодец 5,0	с. Будки Черкасской обл.	5,0	-78	143,6
26	Колодец 10,0	с. Вотылёвка Черкасской обл.	5,0	-75	144,1
27	Колодец 7,3	с. Баштечки Черкасской обл.	7,0	-82	143,0
28	Колодец 13,2	г. Жашков Черкасской обл.	7,0	-89	141,9
29	Колодец 8,0	с. Бузовка Черкасской обл.	5,0	-94	141,1
30	Водоток	там же, р. Горный Тикич	7,0	-54	147,3

№ проб	Источник, глубина, м.	Привязка	pH	Изотопн. состав Н	
				δD, ‰	D, ppm
III-2. Южная лесостепная ландшафтно-геохимическая зона					
1	Колодец 6,3	с. Цыбулево Кировоградской обл.	7,0	-88	142,0
2	Колодец 5,5	с. Шамовка Кировоградской обл.	7,0	-96	140,8
3	Водоток	с. Дмитровка, р. Ингулец около Знаменки	5,0	-73	144,4
4	Колодец 6,5	с. Григорьевка Кировоградской обл.	7,0	-87	142,2
5	Колодец 6,0	с. Золотаревка Кировоградской обл.	7,0	—	—
17	Колодец 16,5	с. Звенигородка Черкасской обл.	5,0	-84	142,7
31	Колодец 12,5	с. Родниковка Черкасской обл.	5,5	-82	143,0
32	Колодец 8,2	с. Ропотуха Черкасской обл.	5,0	-86	142,4
33	Колодец 6,3	с. Данилова Балка Кировоград. обл.	5,0	-74	144,2
34	Родник	там же, ручей	7,0	-80	143,3
35	Водоток	р. Ю. Буг, Одесская трасса	8,0	-65	145,6
36	Колодец 3,5	с. Дубиново Николаевской обл.	5,0	-76	143,9
37	Колодец 3,2	с. Кривое Озеро Николаевской обл.	7,0	-83	142,8
80	Колодец 7,0	с. Александровка Кировоград. обл.	7,0	-97	140,6
81	Колодец 17,2	с. Злынка Кировоградской обл.	7,0	-89	141,9
82	Колодец 29,8	с. Хмелевое Кировоградской обл.	7,0–8,0	-87	142,2
83	Колодец 10,2	с. Новопавловка Кировоград. обл.	7,0	-89	141,9
84	Колодец 13,5	с. Ольшаное Кировоградской обл.	6,0–7,0	-80	143,3
85	Колодец 30,0	Ново-Архангельск Кировоград. обл.	7,0	-88	142,0
86	Водоток	То же, р. Синюха	6,0–7,0	-62	146,1
87	Колодец 27,0	с. Подвысокое Кировоград. обл.	7,0	-77	143,8
88	Колодец 3,8	с. Владимировка Кировоград. обл.	7,0	-92	141,4
89	Колодец 32,0	с. Небелевка Кировоградской обл.	7,0	-95	141,0
90	Родник с руч.	с. Дубово пр. приток р. Синюха	7,0	-90	141,7
III-3. Приднестровская лесостепная ландшафтно-геохимическая зона					
106	Колодец 5,0	с. Тысмечаное Ив.-Франковск. обл.	7,5	-72	144,5
IV-1. Северная степная ландшафтно-геохимическая зона					
38	Колодец 5,5	г. Первомайск Николаевской обл.	7,0	-72	144,5
39	Колодец 9,0	с. Геновка Николаевской обл.	7,0	-93	141,3
40	Водоток	река. Ю. Буг, Кишиневская трасса	5,0	-62	146,1
41	Родник	там же (Николаевская обл.)	7,0	—	—
42	Колодец 33,7	с. Лысая Гора Николаевской обл.	6,0	-101	140,0
43	Водоток	там же, р. Черный Ташлык	8,0	-66	145,5
44	Колодец 13,5	с. Игнатовка Кировоградской обл.	7,0	-82	143,0
45	Колодец 27,0	с. Песчаный Брод Кировоград. обл.	7,0	-90	141,7
46	Колодец 4,5	г. Новоукраинка Кировоградской обл.	7,0	-82	143,0
47	Колодец 2,4	с. Красный Раздол Кировоград обл.	7,0	-98	140,5
48	Колодец 16,5	с. Анновка Николаевской обл.	7,0	-77	143,8
49	Родник	с. Костоватое 0,5 км ЮЗ.	6,0–7,0	-77	143,8
50	Колодец 6,5	с. Костоватое Кировоградской обл.	5,0	-73	144,4
51	Колодец 7,0	с. Витязевка Кировоградской обл.	5,0	-74	144,2
52	Колодец 5,5	с. Кировское Кировоградской обл.	5,0	-82	143,0

№ проб	Источник, глубина, м.	Привязка	рН	Изотопн. состав Н	
				δD, ‰	D, ppm
IV-1. Северная степная ландшафтно-геохимическая зона					
53	Колодец 5,5	г. Бобринец Кировоградской обл.	7,0	-84	142,7
54	Колодец 7,0	с. Алексеевка Кировоградской обл.	7,0	-91	141,6
55	Скважина	там же	5,0	-90	141,7
56	Колодец 12,2	с. Степановка Кировоградской обл.	7,0	-77	143,8
57	Водоток	там же, р. Ингул	7,0	-80	143,3
58	Колодец 10,0	там же	7,0	-80	143,3
59	Колодец 9,0	Долинская Кировоградской обл.	7,0	-82	143,0
60	Колодец 7,8	с. Александровка Кировоград. обл.	7,0	-87	142,2
61	Водоток	Там же, р. Боковенька	5,0	-65	145,6
62	Колодец 11,3	с. Н.-Шевченково Кировоград. обл.	8,0	-76	143,9
63	Колодец 19,0	с. Гуровка Кировоградской обл.	6,0-7,0	-89	141,9
64	Колодец 12,0	с. Терноватка Днепропетровск обл.	6,0-7,0	-65	145,6
65	Водоток	с. Лозоватка, р. Ингулец, там же	8,0	-68	145,2
66	Колодец 10,2	там же	7,0	-82	143,0
67	Колодец 12,7	с. Анновка Кировоградской обл.	7,0	-84	142,7
68	Колодец 8,5	г. Пятихатки Днепропетровской обл.	7,0	-84	142,7
69	Колодец 8,4	с. Желтое Днепропетровской обл.	6,0-7,0	-86	142,4
70	Колодец 12,3	Ст. Зеленая Днепропетровской обл.	7,0	-64	145,8
71	Колодец 10,5	там же	7,0-8,0	-86	142,4
72	Колодец 12,0	с. Нов. Стародуб Кировоград. обл.	4,5	-81	143,1
73	Скважина 25	там же	5,0	-67	145,3
74	Водоток	там же, р. Ингулец	7,0-8,0	-62	146,1
75	Скважина	с. Олимпиадовка Кировоград. обл.	7,0	-93	141,3
76	Колодец 6,5	с. Новая Прага Кировоград. обл.	8,0	-88	142,0
77	Колодец 12,5	с. Аджамка Кировоградской обл.	7,0	-94	141,1
78	Скважина 150	с. Шестаковка Кировоград. обл.	7,0	-94	141,1
79	Колодец 20,5	с. Большая Виска Кировоград. обл.	5,0	-82	143,0

Примечание: Отбор проб проведен в период 26–27. 05. 1979 (пробы 91-106, Ф. И. Жуков) и 18–24. 07. 1979 (пробы 1–90, Ю. Н. Демихов). Систематика и нумерация ландшафтно-геохимических зон дана по Б. Ф. Мицкевичу [9]. Некоторые особенности проб: 46, 47, 48, 71 — вода соленая; 13 — вода ржавая; 79 — вода молочного цвета; 49, 51 — родник и колодец в кристаллических породах; 56 — колодец очень старый (1910 г).

Таблица 2. Изотопный состав водорода природных вод района Кировограда (северная степная ландшафтно-геохимическая зона) и содержание в них радиоактивных элементов.

№ проб	Источник, глубина, м.	Привязка	М-ция	U	Ra	Изотопн. состав Н	
			г/л	10 ⁻⁶ г/л	10 ⁻¹² г/л	δD, ‰	D, ppm
111	Скв. 1016, 700	Кировоград	1,0	228	5	-98	140,5
112	Водоток рядом		1,6	4	<1	-83	142,8
113	Колодец		1,5	5	<1	-102	139,9
114	Колодец 23,5		1,7	4,5	1	-100	140,2
115	Колодец 35,5		1,8	25	3	-99	140,4
116	Колодец 26,5		1,5	18	3	-92	141,4

№ проб	Источник, глубина, м.	Привязка	М-ция	U	Ra	Изотопн. состав Н	
			г/л	10 ⁻⁶ г/л	10 ⁻¹² г/л	δD, ‰	D, ppm
117	Колодец	Кировоград	1,0	10	1	-90	141,7
118	Колодец 10,6		1,7	34	3	-90	141,7
119	Колодец 26,1		1,5	7	<1	-75	144,1
120	Колодец		2,4	17	<1	-72	144,5
121	Колодец		3,2	21	1	-72	144,5
122	Колодец 19,3		1,4	11	1	-70	144,8
123	Колодец 20,5		1,7	6	1	-68	145,2
124	Колодец 8,6		1,4	23	<1	-63	145,9
125	Колодец 10,7	Грузское	0,7	9	1	-83	142,8
126	Колодец 19,0		0,8	15	2	-87	142,2
127	Колодец 4,2		2,4	11	1	-88	142,0
128	Колодец 5,7		2,0	14	2	-95	141,0
129	Колодец 10,5	Обозновка	1,7	18	9	-91	141,6
130	Колодец 8,5		0,6	2	<1	-93	141,3
131	Родник		1,2	6	2	-98	140,5
132	Скважина	Подгайцы	1,4	3	11	-95	141,0
133	Водоток, Ингул		0,7	0,6	<1	-58	146,7
134	Колодец		2,1	8	<1	-90	141,7
135	Колодец		0,8	2	<1	-86	142,4
136	Колодец		2,2	1	1	-88	142,0
137	Колодец		2,8	8	1	-80	143,3
138	Колодец		2,4	11	2	-77	143,8
139	Колодец		3,1	1	<1	-75	144,1
140	Колодец		1,7	3	<1	-72	144,5
141	Колодец		1,2	2	<1	-71	144,7
142	Колодец	Андрусово	2,2			-88	142,0
143	Колодец		1,3			-79	143,4
144	Колодец	Севериновка	2,0			-84	142,7
145	Водоток, Ингул	Лозоватка	0,7			-55	147,2
146	Колодец	Подмогиль	1,3			-92	141,4
147	Скважина	Подгайцы	1,4			-103	139,7
148	Колодец	Лепеховка	0,7			-96	140,8
149	Колодец	С. Балка	2,7			-88	142,0
150	Колодец	Грузское	1,3			-77	143,8
151	Колодец		4,2			-86	142,4
152	Колодец		0,9			-66	145,5
153	Колодец		0,8			-66	145,5
154	Колодец		1,8			-93	141,3
155	Скв. 1578, 100	Подгайцы	1,6			-80	143,3
156	Скв. 1578, 240		1,7			-89	141,9
157	Скв. 1578, 285		1,7			-86	142,4
158	Скв. 1578, 350		1,8			-81	143,1
159	Скважина, 25	Лозоватка	0,8			-96	140,8

№ проб	Источник, глубина, м.	Привязка	М-ция	U	Ra	Изотопн. состав H	
			г/л	10 ⁻⁶ г/л	10 ⁻¹² г/л	δD, ‰	D, ppm
160	Скв. 1590, 85	Севериновка	0,7			-72	144,5
161	Скв. 1590, 180		0,6			-70	144,8
162	Скв. 1590, 320		0,6			-70	144,8
163	Колодец	Алексеевка	1,1			-93	141,3
164	Колодец		1,4			-94	141,1
165	Колодец		1,3			-92	141,4
166	Колодец		1,1			-90	141,7
167	Колодец	Лозоватка	1,4			-92	141,4
168	Колодец	Кандаурово	0,8			-95	141,0
169	Колодец	В. Байраки	0,7			-92	141,4
170	Колодец	Веселовка	0,8			-89	141,9
171	Колодец	Там же	2,0			-84	142,7

Примечание: Отбор проб (111–141, всего 31 проба) проведен в период 14–21.07.1978 (Ю.Н. Демихов, Н.А. Викторова). Пробы 142–171 предоставлены ГПП «Кировгеология», там же определены общая концентрация солей и содержание радиоактивных элементов в воде. Изотопный состав водорода воды определялся по методике, описанной в работе [5]. Дополнительные сведения об источниках: 111 — рудная скважина; 120, 121 колодцы находятся в 200 и 400 м от рудной скважины соответственно; 131 — родник со скоростью истечения 0,3 м/сек; 132 — вода с запахом сероводорода, содержание H₂S 4 мг/л. Температура воды, измеренная в некоторых глубинных источниках, составляла 9–12,5° С

Диапазон значений δD воды всех 163 источников составляет -103...-54 ‰ при практически одинаковых вариациях этой величины по данным регионального (табл. 1) и локального (табл. 2) опробования. В среднем соотношение изотопов водорода равно -82,7‰, т.е. оно несколько смещено относительно модального значения в сторону увеличения содержания протия. Рассчитанное содержание дейтерия в водах составляет 139,7–147,3 (среднее 142,9) ppm.

Близкий диапазон изменения изотопного состава водорода подземных (пластовых) вод ряда бассейнов США (±20‰, при сопоставимых значениях δD, данные Р. Клейтона, Д. Графа и др., 1965, 1966) находим в обобщающей работе В.И. Ферронского, В.А. Полякова [16]. Отметим также высокую сходимость наших данных с опубликованными результатами по европейской части СССР: -108...-61 ‰ в речных водах; -104...-42 ‰ в подземных водах (колодцы, родники, скважины) [1]. Причем, если изотопные соотношения водорода в речных водах и подземных источниках зоны активного водообмена, по Ветштейну, в общем, не очень отличаются, то, согласно нашим исследованиям (табл. 3), отличия в источниках разной глубинности весьма существенны. Причина этого, возможно, заключается в значительном разбросе времени опробования природных источников, исследованных в цитированной работе: даты опробования речных вод, в частности, относятся к 1965–1973 годам, относительно времени года — к апрелю-октябрю. В нашем же случае пробы взяты, в основном, в течение короткого временного отрезка и при относительно устойчивой погоде, т.е. результаты отражают определенный климатический срез.

Закономерности распределения дейтерия в природных водах района

Материал, представленный в табл. 3 и 4, позволяет оценить тенденции изменения изотопных соотношений водорода, (в том числе абсолютное содержание дейтерия), в водах в зависимости от вида источника (глубины отбора проб) и его положения в гидрографической сети, а также от ландшафтно-геохимических условий.

При анализе таблиц, прежде всего, обращает на себя внимание тенденция утяжеления воды по дейтерию в ряду: скважины глубиной до 350 м — колодцы глубиной 2–35 м и родники — поверхностные водотоки. Эта тенденция отчетливо прослеживается для всех изученных ландшафтно-геохимических зон, где такие типы источников имеются, для всех

рек гидрографической сети, а также для района в целом. Разница средних значений δD воды поверхностных водотоков и глубоких источников (колодцев, родников и скважин) составляет от 15,8–20,3 до 30,5 ‰ (табл. 3). Причем, наибольшая разница зафиксирована в северной лесостепной зоне, тогда как в более южных зонах она существенно ниже. Несколько увеличиваются от северной и южной подзон лесостепной зоны к степной также и средние значения водородного показателя (рН): 5,7–6,5–6,6 соответственно (табл. 4), т.е. возрастает щелочность вод. В этом же направлении усиливается расчлененность рельефа и, соответственно, скорость водообмена между подземными и поверхностными водами.

Таблица 3. Значения δD и рН природных вод в разных ландшафтно-геохимических зонах центральной части Украинского щита

Зоны УЩ	рН воды			δD воды (‰)		
	n	вариации	среднее	n	вариации	среднее
II	14	4,5–7,0	6,2	14	-92...-70	-81,8
III-1	24	5,0–7,0	5,7	23	-96...-54	-82,3
(а)	22	5,0–7,0	5,7	21	-96...-75	-85,0
(б)	2	5,0–7,0	6,0	2	-55...-54	-54,5
III-2	24	5,0–8,0	6,5	23	-97...-62	-83,5
(а)	21	5,0–7,5	6,5	20	-97...-74	-86,0
(б)	3	5,0–8,0	6,5	3	-73...-62	-66,7
III-3	1	—	7,5	1	—	-72,0
IV-1	42	4,5–8,0	6,6	41	-101...-62	-80,7
(а)	36	4,5–8,0	6,6	35	-101...-64	-83,0
(б)	6	5,0–8,0	6,8	6	-80...-62	-67,2
Кировоград	—	—	—	61	-103...-55	-84,2
(а)	—	—	—	56	-103...-63	-85,9
(б)	—	—	—	5	-83...-55	-65,6
В целом (а)	94	4,5–8,0	6,3	147	-103...-63	-84,6
В целом (б)	11	5,0–8,0	6,5	16	-83...-54	-65,0

Примечание: II. Южнополесская зона (13 проб отобраны из колодцев, 1 — из водопровода). III-1. Северная лесостепная зона, в том числе колодцы, скважины и родники (а) и водотоки (б). III-2. Южная лесостепная зона (а, б). III-3. Приднестровская лесостепная зона (проба взята из колодца). IV-1. Северная степная зона (а, б). Район Кировограда (а, б).

Установленная тенденция снижения содержания дейтерия в ряду источников различной глубины может быть объяснена двумя эффектами — испарением части влаги на поверхности и/или запаздывающим водообменом на глубине.

Проявление эффекта испарения, помимо устойчивого и весьма существенного смещения изотопного соотношения водорода в пользу дейтерия, и именно в наиболее жаркий и засушливый период года, подтверждается также геологическими фактами [9]. Это, в частности, эпизодическое формирование автономных ландшафтов с признаками осолонения — отложения соды и бикарбоната в почвах в северной части степной зоны и сульфата (гипса) в южной. Испарительный эффект с изотопным утяжелением водорода (и кислорода) подтверждается как наблюдениями над процессом естественного испарения воды, например, Черного моря, так и опытным путем (до известного предела), причем максимальная концентрация дейтерия (и кислорода-18) в воде отмечена перед началом осаждения гипса, после чего происходит инверсия процесса [1]. Судя по приведенным в цитированной работе данным, в естественных условиях увеличение δD на 15‰ происходит при потере до 50% объема воды. Об этом же эффекте свидетельствуют сравнительные δD воды в Днепре (Киев): повышенное содержание дейтерия (-61‰) наблюдается

в воде, взятой летом (09.07.69 [1]); несколько легче она зимой (-70‰) 01.12.79, (-68‰) 26.01.80; пониженное содержание дейтерия (-81‰) установлено весной, после половодья (23.05.79) (последние 3 пробы отобраны Ю.Н. Демиховым).

Таблица 4. Содержание дейтерия, а также значения δD и рН в природных водах из источников разной глубинности в бассейнах главных рек района

Гидросфера, тип источника	n	рН	δD , ‰	D, ppm
Днепр, правобережье (район Кременчугского водохранилища)				
Скважина	1	7,0	-96	140,8
Родник	1	7,0	-88	142,0
Колодец	9	5,0–7,0 (5,7)	-94...-78 (-85,4)	141,1–143,6 (142,4)
Водоток р. Тясмин	1	5,0	-55	147,2
Среднее	12	5,0–7,0 (5,9)	-96...-55 (-84,0)	140,8–147,2 (142,6)
Бассейн р. Синюха				
Родник	2	5,0–7,0 (6,0)	-90...-77 (-83,5)	141,7–143,8 (142,8)
Колодец	23	5,0–7,0 (6,1)	-101...-75 (-86,3)	140,0–144,1 (142,3)
Водоток рр. Синюха, Горн. Тикич, Черн. Ташлык	3	6,5–8,0 (7,2)	-66...-54 (-60,7)	145,5–147,3 (146,3)
Среднее	28	5,0–8,0 (6,3)	-101...-54 (-83,4)	140,0–147,3 (142,7)
Бассейн р. Ингул				
Скважина	2	5,0–7,0 (6,0)	-94...-90 (-92,0)	141,1–141,7 (141,4)
Колодец	6	5,0–7,0 (6,7)	-94...-77 (-84,7)	141,1–143,8 (142,6)
Водоток р. Ингул	1	7,0	-80	143,3
Среднее	9	5,0–7,0 (6,6)	-94...-77 (-85,8)	141,1–143,8 (142,4)
Бассейн р. Ингулец				
Скважина	2	5,0–7,0 (6,0)	-93...-67 (-80,0)	141,3–145,3 (143,3)
Колодец	15	4,5–8,0 (6,9)	-96...-64 (-82,5)	140,8–145,8 (142,9)
Водоток р. Ингулец и приток	4	5,0–8,0 (6,4)	-73...-62 (-67,0)	144,4–146,1 (145,3)
Среднее	21	4,5–8,0 (6,7)	-96...-62 (-79,3)	140,8–146,1 (143,4)
Бассейн р. Южный Буг				
Родник	2	6,0–7,0 (6,8)	-80...-77 (-78,5)	143,3–143,8 (143,6)
Колодец	8	5,0–7,0 (6,0)	-93...-72 (-77,8)	141,3–144,5 (143,6)
Водоток р. Ю. Буг	2	5,0–8,0 (6,5)	-65...-62 (-63,5)	145,6–146,1 (145,8)
Среднее	12	5,0–8,0 (6,2)	-93...-62 (-75,5)	141,3–146,1 (144,0)
Среднее по району				
Скважина	5	5,0–7,0 (6,2)	-96...-67 (-88,0)	140,8–145,3 (142,0)
Родник	5	5,0–7,0 (6,5)	-90...-77 (-82,4)	141,7–143,8 (142,9)
Колодец	61	4,5–8,0 (6,3)	-101...-64 (-84,0)	140,0–145,8 (142,7)
Водоток	11	5,0–8,0 (6,6)	-80...-54 (-64,7)	143,3–147,2 (145,7)

Примечание: в скобках приведены средние значения.

В пользу второго механизма связанного с запаздыванием водообмена с глубиной говорит факт уменьшения разницы значений δD в южных частях района с более расчлененным рельефом и, соответственно, сближенными бассейнами поверхностных и подземных вод. Иначе говоря, в северной лесостепной зоне с относительно пологим рельефом водообмен между поверхностными водотоками и подземными водами, их питающими, замедлен, по сравнению с южной лесостепной и северной степной зонами. В

этом плане интерес представляют факты [9] не просто проявления загипсованности почв, но и постепенного ее снижения с севера на юг, т.е. факты, которые отражают снижение в этом направлении влияния на фракционирование изотопов водорода эффекта испарения и повышение эффекта водообмена.

Показательно в этом отношении сравнение значений рН, δD (‰) и содержания дейтерия (ppm) всех выше указанных типов источников и всего массива проб (табл. 3), которое свидетельствует о том, что повышение содержания дейтерия и увеличение щелочности вод, действительно взаимосвязаны. Эта связь подтверждается корреляционным анализом, согласно которому $r(\text{pH}-D) = +0,19$; при $n = 102$ и 90% значимости критическое значение $r = 0,16$; т.е. связь положительна и значима. Но если из всей совокупности проб исключить пробу 106 (табл.1), относящуюся к приднестровской лесостепной зоне, то корреляция нарушается ($r=+0,04$). Эта проба, единственная для Приднестровья, характеризуется $\text{pH}=7,5$ и $\delta D = -72$ ‰, а указанный район по условиям близок к горному со специфическими автономными ландшафтами [9]. Целесообразность же ее включения в выборку, на наш взгляд, определяется необходимостью показать по возможности полноценный латеральный ландшафтно-геохимический переход. Любая дальнейшая локализация этого перехода не просто нарушает указанную связь, но приводит к ее инверсии. Положительная связь рН-D может определяться эффектами испарения и/или водообмена с реликтами морской воды, т.е. по сути ландшафтно-геохимической зональностью.

На более локальном уровне, т.е. при статистическом сравнении пары рН-D отдельных ландшафтных зон (подзон) или их переходов, коэффициенты парной корреляции являются отрицательными и незначимыми (иногда они приближаются к значимым). Только для одной выборки, включающей пробы вод лесостепной (северной и южной ее частей) и степной зон, в рамках рис. 1, $r(\text{pH}-D) = -0,47$ (при $n = 87$ и 90% значимости критическое значение $r = 0,18$), т.е. установлена отрицательная значимая связь.

Если выше описанная тенденция положительной связи рН-D определяется эффектами испарения и водообмена, т.е. по сути ландшафтно-геохимической зональностью, то тенденция отрицательной связи, проявленная более локально, может быть следствием активного формирования коры выветривания. Для условий мезозойской остаточной коры каолинового типа, как это показали Ю.Г. Герасимов и др. [3], величина рН в верхней части профиля или в зоне полной каолинизации (6,0-6,5) свидетельствует об относительно кислой среде. Щелочные условия ($\text{pH}=7,5-8$) в подземных водах возникают только в нижних частях профиля, ниже уровня грунтовых вод. При взаимодействии подземных вод и глинистых минералов (монтмориллонит, каолинит и др.) вода обогащается D и обедняется O^{18} [1,16]. Т.е. взаимодействие вода-порода в условиях коры выветривания, особенно в верхних ее частях, может привести к повышению содержания дейтерия, особенно при повышении кислотности. Кислотность подземных вод в нашем районе может возрастать за счет окисления сульфидов, особенно пирита (вплоть до образования серной кислоты). Пирит, как известно [2], образует устойчивую примесь в диафторитах и альбититах всех урановых месторождений района.

Материал, обобщенный в табл. 5, 6, относится к гидросфере Кировограда и его окрестностей, т.е. взят в непосредственной близости от альбититовых месторождений урана. Он позволяет оценить взаимосвязь изотопного состава водорода этих вод с их химическим составом (катионным и анионным), а также количеством содержащихся в них радиоактивных элементов (U, Ra).

Как видно из табл. 5, в составе вод преобладают гидрокарбонатные, гидрокарбонатно-сульфатные и сульфатные кальциевые и натриевые типы, участие хлоридно-магниевых вод количественно ограничено, хотя они не так и редки. Так, по данным Б.Ф. Мицкевича и др. [10], среднее содержание перечисленных анионов в поверхностных водах северной степной ландшафтно-геохимической зоны составляет (мг/л): $\text{HCO}_3^- = 325,7$; $\text{SO}_4^{2-} = 714,1$; $\text{Cl}^- = 243,9$; при суммарном количестве ионов 1–2 г/л и $\text{pH} = 6,3$. Концентрация SO_4^{2-} и Cl^- выше только в южной части степной зоны, где увеличивается и суммарное количество ионов ($>2,0$ г/л), и щелочность вод ($\text{pH} = 6,5$); в условиях лесостепи она резко пада-

ет, снижается также сумма ионов (0,5–1,0 г/л) и щелочность вод (рН = 6,1). Содержание HCO_3^- , наоборот, в лесостепной зоне несколько выше (337,6), а в южной степной зоне заметно ниже (286,6).

Наиболее минерализованными в районе Кировограда оказываются воды хлоридно-магниевого состава, которые одновременно характеризуются одним из самых высоких значений δD . Большой концентрацией дейтерия характеризуется вода гидрокарбонатно-натриевого состава с относительно невысокой общей минерализацией. Вообще гидрокарбонатный тип вод, независимо от катионной составляющей, наименее минерализован. Снижение концентрации дейтерия в целом присуще водам, содержащим сульфат-ион, в среднем самое низкое количество дейтерия установлено в сульфатно-натриевом типе вод со средней или несколько повышенной соленостью. Статистически установлена значимая положительная корреляция между содержанием дейтерия и общей минерализацией воды, коэффициент парной корреляции равен +0,30 (табл. 6).

Таблица 5. Распределение дейтерия в природных водах района Кировограда (северная степная ландшафтно-геохимическая зона) в зависимости от их химического состава и содержание в них урана и радия

Тип вод	n	Минерализация, г/л	δD , ‰	D, ppm	U, 10^{-6} г/л	Ra, 10^{-12} г/л
HCO_3^-	8	1,2	-78,6	143,5	7,2	1,6
Mg	1	1,7	-91	141,6	18	9
Ca	5	1,1	-81,0	143,1	6,4	0,6
Na	2	1,1	-66,5	145,4	3,8	0,5
$\text{HCO}_3^- \dots \text{SO}_4^{2-}$	10	1,5	-82,6	142,9	15,9	1,7
Ca	6	1,5	-80,2	143,2	18,5	1,7
Na	4	1,6	-91,3	142,3	12,0	1,8
SO_4^{2-}	7	2,0	-91,3	141,5	5,7	0,9
Ca	4	2,1	-88,2	142,0	7,0	0,6
Na	3	2,0	-95,3	140,9	3,8	1,3
$\text{SO}_4^{2-} \dots \text{Cl}^-$	2	2,6	-82,5	142,9	4,5	0,5
Mg	1	3,1	-75	144,1	1,0	0,5
Ca	1	2,1	-90	141,7	8,0	0,5
$\text{HCO}_3^- \dots \text{Cl}^-$ Mg	1	2,4	-77	143,8	11,0	2,0
Cl^-	3	1,8	-89,3	142,0	84,0	5,7
Mg	1	3,2	-72	144,5	21,0	1,0
Ca	1	1,4	-95	141,0	3,0	11,0
Na	1	1,0	-98	140,5	228,0	5,0
Магниевого	4	2,6	-78,8	143,5	12,8	3,1
Кальциевый	17	1,6	-83,8	142,7	10,7	1,6
Натриевого	10	1,6	-86,2	142,3	29,5 (7,4)*	1,7

*В скобках приведено содержание урана без учета аномального значения.

Повышенная минерализация и обогащение дейтерием хлоридно-магневых вод, вероятно, свидетельствуют в пользу участия в гидросфере района реликтовых морских расчлеников из некоторых третичных отложений чехла. Как известно [2, 9], четвертичные осадки и часть третичных пород, например, бучакский горизонт, имеют континентальное происхождение. С учетом связи содержания дейтерия и хлор-иона [1, 16], в нашем случае сочетание повышенной концентрации в водах солей, в особенности, хлоридно-магневых, с утяжелением вод по дейтерию можно рассматривать в качестве признака возможной принадлежности их к пластовым водам третичных отложений морского происхождения.

Учитывая уже отмеченное нами повышенное содержание карбонатов в отложениях чехла, морских и континентальных, доминирующая роль гидрокарбонатной (Са, Na) составляющей вод, как и содержание в гидрокарбонатных водах дейтерия, являются естественными и преимущественно «фоновыми». Вклад же в воды сульфат-иона может быть следствием процессов двоякого рода: ассимиляции реликтов морской воды (и/или эвапоритов) из третичных пород чехла и окисления сульфидов, как первичных (в породах фундамента), так и вторичных (в участках вторичного обогащения зоны гипергенеза).

Основным механизмом «формирования» современных изотопных отношений в водах, по-видимому, следует считать смешивание (с разной долей участия) вод литосферы, в основном седиментационных, включая морские и континентальные, зон гипергенеза, а также, возможно, трещинных, с инфильтрационными водами метеорного происхождения. Фракционирование изотопов водорода при фильтрации вод, как известно, ничтожно мало, а в хорошо промытых структурах вовсе отсутствует, хотя в условиях крайне затрудненного водообмена содержание дейтерия в водах при фильтрации может увеличиваться [15].

Распределение радиоактивных элементов в водах района Кировограда, судя по приведенным в табл. 6 статистическим параметрам, весьма неравномерно. Коэффициент вариации для урана, если даже исключить из выборки пробу с аномальным его содержанием, остается достаточно высоким (81%); также высок этот показатель и для радия (133,3%).

Таблица 6. Распределение дейтерия и радиоактивных элементов в поверхностных водах района Кировограда (северная степная ландшафтно-геохимическая зона)

	Минерализация, г/л	Дейтерий, ppm	Уран, 10^{-6} г/л	Радий, 10^{-12} г/л
Количество проб (n)	31	31	31	31
Вариации содержания	0,6–3,2	139,9–146,7	0,6–228	<1–11
Среднее арифметическое (x)	1,65	142,7	17,0	1,8
Стандартное отклонение (s)	0,7	1,8	40,0	2,4
Коэффициент вариации (v, %)	43,8	1,3	235,3	133,3
Коэффициенты парной корреляции (r)				
Минерализация	–	+0,30	-0,13	-0,41
Дейтерий		–	-0,14	+0,77
Уран			–	+0,28

Примечание. Параметры распределения U без учета пробы с аномальной концентрацией: $n = 30$; вариации 0,6–34; $x = 10,0$; $s = 8,1$; $v = 81,0$. Критическое значение r при $q 0,10$ (90% значимости) и $n = 31$ составляет 0,29.

Концентрация U в подземных и поверхностных водах меняется от 0,6 до $228 \cdot 10^{-6}$ г/л. Минимальное содержание обнаружено в пробе из водотока в верховьях р. Ингул (с. Подгайцы); максимум зафиксирован в пробе из скв. 1016 (г. Кировоград), фактически в пределах урановорудного поля. Без учета этих проб вариации по урану (1–34) составляют порядок значений, близкий к фоновой радиоактивности трещинных вод центральной части Украинского щита, которая оценивается А.Б. Туктаровой [4] в $10–50 \cdot 10^{-6}$ г/л урана. Приведенные данные подтверждаются материалами В.А. Шумлянського, Е.Г. Суцук и др. [2], согласно которым содержание урана (10^{-6} г/л) в водах четвертичных отложений степной ландшафтной зоны равно в среднем 12; в трещинных водах оно увеличивается по мере их продвижения от водораздельных участков (10) к областям транзита и местам разгрузки (30), а также в коре выветривания, особенно по породам с повышенным содержанием урана (до 70–300).

Неравномерность в распределении радия в значительной степени связана с низким его содержанием в воде большинства источников. В 21 источнике из 31 содержание

$Ra \leq 1$, в 7 колодцах оно составляет 2–3 и только в трех источниках (скважины в Подгайцах и Кировограде и глубокий колодец в Обозновке, табл. 2) повышается до $5-11 \cdot 10^{-12}$ г/л.

Среди факторов, в значительной степени определяющих содержание урана в водах, назовем ураноносность пород, вмещающих водоносные горизонты, включая докембрийские урановородные альбититы и их эдукт, и его формы нахождения, а также поведение урана в условиях гипергенеза. Эти факторы, вероятно частично, можно отнести и к радио. Существенное значение имеют также условия питания вод — снижение количества атмосферных осадков, увеличение испарения и интенсивность водообмена [2,4,12,14]. Особо (как важнейшая) отмечается гидрогеологическая особенность района урановородных альбититов с формированием грунтовых вод в пределах главного водо-раздела систем рек Днепр — Южный Буг и питанием водоносных горизонтов палеогена водами четвертичных (плиоценовых) песчано-глинистых отложений [2].

Изменение концентрации урана в водах различных ландшафтно-геохимических зон Украинского щита, помимо перечисленных факторов, зависит от изменения состава вод (с северо-запада на юг и юго-восток) от гидрокарбонатно-кальциевого с общей минерализацией 0,1–0,5 г/л через сульфатно-гидрокарбонатный с минерализацией 1–2 г/л до хлоридно-сульфатного с минерализацией 2–5 г/л [4]. В указанном направлении содержание урана систематически повышается. Закономерность по увеличению количества урана и радия в водах областей с семиаридным климатом по сравнению с гумидными зонами, названная климатической зональностью [14], особенно характерна для вод малых рек и озер.

По нашим данным (табл. 5), самое низкое содержание урана и радия, при повышенной общей минерализации, присуще сульфатным и сульфатно-хлоридным водам: $U 1-11 \cdot 10^{-6}$ г/л; $Ra < 1-2 \cdot 10^{-12}$ г/л. Наиболее высокой концентрацией радиоактивных элементов характеризуется хлоридный тип вод: $U 3-228 \cdot 10^{-6}$ г/л; $Ra 1-11 \cdot 10^{-12}$ г/л. Последнее, согласно А. Н. Токареву и др. [14], наблюдается и в других ураноносных районах, где, в частности, «наиболее высокая радиеносность зафиксирована в сильно минерализованных хлоридных натриево-кальциевых водах зоны затрудненного водообмена». Гидрокарбонатные (в том числе с сульфат- и хлорид-ионом) воды по содержанию урана и радия занимают промежуточное положение, можно сказать, количество этих элементов, даже при пониженной общей минерализации, устойчиво повышенное: $U 0,6-34 \cdot 10^{-6}$ г/л; $Ra < 1-9 \cdot 10^{-12}$ г/л. Коэффициенты корреляции обоих элементов с общей концентрацией солей в водах отрицательные, если для урана ($r = -0,13$) корреляция незначимая, то для радия ($r = -0,41$) она значимая.

Устойчивая ураноносность гидрокарбонатных вод связана с доминирующими формами нахождения и транспортировки урана в обычных слабокислых, нейтральных и слабощелочных природных водах разного характера минерализации (в экзогенных условиях) в виде ди- и трикарбонатуранила $[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$ и $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$; количество последних составляет от 84 до 100% [7]. Концентрации сульфатных и хлоридных комплексных ионов в таких водах не имеют заметного значения, их можно не учитывать даже в сульфатных и хлоридных водах. Следует подчеркнуть ведущую роль уранил-гидроксильных комплексных соединений в переносе урана также и в эндогенных (гидротермальных) условиях [11, 12].

Корреляционная зависимость между ураном и радием является положительной, хотя и несколько ниже значимой: $r(U-Ra) = +0,28$; критическое значение коэффициента корреляции при $n = 31$ и 90% значимости составляет 0,29 (табл. 6). Однако, связь радиоактивных элементов с дейтерием в водах различна. Если для урана она незначимая и отрицательная $r(U-D) = -0,14$, то для радия она положительная и значимая с очень высоким значением коэффициента корреляции $r(Ra-D) = +0,77$. Безусловно, взаимосвязь между дейтерием и радием (дочерним продуктом урана) в природных водах урановых месторождений вообще, и месторождений альбититовой формации, в частности, требует тщательной проверки, после которой вполне может рассматриваться как локальный поисковый признак уранового оруденения.

Полученные результаты, даже при некоторой ограниченности материала, подтверждают известное положение [14] о раздельной геохимической судьбе этих элементов в урановорудных районах. В водных ореолах рассеяния вокруг урановых месторождений Ra находится ближе к рудам, тогда как U мигрирует существенно дальше. Раннему выпадению радия, вскоре после выхода вод на поверхность, способствует сорбция его глинистыми минералами и гидроокислами Fe. Уран же, наряду с вторичными накоплениями в восстановительных условиях в пределах альбититовых месторождений или в непосредственной близости от первоисточников, может выноситься далеко за их пределы с формированием различных концентраций, известных в мире как поверхностные месторождения [6, 13].

Выводы

- Представленные результаты исследования изотопного состава водорода в природных водах относятся к обширной области Украинского щита, включающей три ландшафтно-геохимических зоны: южнополесскую, лесостепную, северную и южную ее части, и южную степную. Воды, функционирующие в непосредственной близости от месторождений ураноносных альбититов, по своему составу имеют признаки лесостепной и степной зон. В частности, в них присутствуют гидрокарбонат-кальциевая, сульфат-натриевая и хлорид-магниевая составляющие с преобладанием первых двух. Такой переменный состав вод может быть объяснен пространственным совпадением месторождений с областью упомянутого ландшафтно-геохимического перехода и/или интенсивным выветриванием обогащенных сульфидами (пиритом) альбититов в окислительных условиях.
- Диапазон значений δD воды 163 опробованных источников (водотоков, колодцев и родников, скважин) составляет $-103...-54\text{‰}$ при практически одинаковых вариациях этой величины по данным регионального (для всего района) и локального (Кировоград и его окрестности) опробования. В среднем соотношение изотопов водорода равно $-82,7\text{‰}$. Рассчитанное содержание дейтерия в водах составляет $139,7-147,3$ (среднее $142,9$) ppm. Полученные результаты вполне сопоставимы с опубликованными материалами по природным водам (поверхностным и подземным) других районов мира с аналогичными климатическими условиями.
- Для условий лесостепной и степной зон, а также для района в целом установлена тенденция утяжеления воды по дейтерию в ряду: скважины глубиной до 350 м — колодцы глубиной 2–35 м и родники — поверхностные водотоки. Разница между значениями δD вод поверхностных водотоков и глубоких источников максимальна в северной лесостепной зоне. В южной лесостепной и северной степной зонах она существенно ниже. В этом же направлении возрастает щелочность вод, а также усиливается расчлененность рельефа и, следовательно, скорость водообмена между поверхностными и подземными водами. Установленная тенденция может быть объяснена двумя эффектами: испарением части влаги на поверхности и/или запаздывающим водообменом на глубине в рамках общей ландшафтно-геохимической зональности.
- Корреляционный анализ выборки, включающей пробы вод лесостепной (северной и южной ее частей) и степной зон показал значимую отрицательную корреляцию между pH и содержанием дейтерия. Тенденция такой отрицательной связи проявлена локально и может быть следствием формирования коры выветривания. Воды в условиях коры выветривания, особенно в верхних ее частях, характеризуются повышенным содержанием дейтерия и пониженными значениями pH, причем кислотность подземных вод участками может возрастать за счет продуктов окисления сульфидов, особенно пирита.
- Среди вод Кировограда преобладают гидрокарбонатные, гидрокарбонатно-сульфатные и сульфатные кальциевые и натриевые типы, участие хлоридно-магниевых вод ограничено. Повышенная минерализация и обогащение

дейтерием хлоридно-магниевых вод объясняется участием в гидросфере района реликтовых морских рассолов из некоторых третичных отложений чехла. Гидрокарбонатный тип вод, независимо от катионной составляющей, наименее минерализован, но обладает относительно узким диапазоном содержания дейтерия. Снижение содержания дейтерия присуще сульфатным водам, самое низкое количество дейтерия установлено в сульфатно-натриевом типе вод со средней или несколько повышенной соленостью. Установлена значимая положительная корреляция между содержанием дейтерия и общей минерализацией воды.

- Распределение в водах радиоактивных элементов весьма неравномерно. Концентрация урана меняется от 0,6 до $228 \cdot 10^{-6}$ г/л; содержание радия — от низкого (≤ 1) в большинстве источников до $5-11 \cdot 10^{-12}$ г/л. Самое низкое содержание урана и радия присуще сульфатным и сульфатно-хлоридным водам, несмотря на их повышенную минерализацию. Наиболее высокая концентрация радиоактивных элементов установлена в хлоридном типе вод повышенной солености. Гидрокарбонатные воды, в том числе с сульфат- и хлорид-ионом, по содержанию урана и радия занимают промежуточное положение, количество элементов, даже при пониженной минерализации, устойчиво повышенное. Коэффициенты корреляции обоих элементов с концентрацией солей в водах отрицательные, если для урана корреляция незначимая, то для радия она значимая. Связь радиоактивных элементов с концентрацией дейтерия в водах различна: для урана незначимая и отрицательная, для радия положительная и значимая с высоким значением коэффициента корреляции ($r = +0,77$).
- Подтверждается вывод о отдельной геохимической судьбе урана и радия в урановорудных районах. В водных ореолах радий находится ближе к первичным рудам, этому, вероятно, способствует сорбция его глинистыми минералами и гидроокислами Fe. Уран же, наряду с вторичными накоплениями в восстановительных условиях в пределах альбититовых месторождений или в непосредственной близости от первоисточников, может выноситься далеко за их пределы с формированием различных концентраций, известных в мире как поверхностные месторождения. Взаимосвязь между дейтерием и радием (дочерним продуктом урана) может рассматриваться как локальный поисковый признак первичного уранового оруденения. Увеличение расчлененности рельефа в южном направлении способствует повышению водообмена различных горизонтов и соответственно формированию молодых поверхностных месторождений урана.

1. Ветштейн В. Е. Изотопы кислорода и водорода природных вод СССР. Ленинград: Недра, 1982. — 216 с.
2. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. Отв. редакторы Я. Н. Белевцев, В. Б. Коваль. Киев: Наук. Думка, 1995. — 396 с.
3. Герасимов Ю. Г., Сонкин Л. В., Завьялова Н. Н. Распределение радиоактивных и малых элементов в коре выветривания чудново-бердичевских гранитов Украинского щита. Радиоактивные элементы в горных породах. Часть I. Новосибирск, 1972. — С. 49–50.
4. Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины. Отв. редактор Я. Н. Белевцев. Киев: 1968. — 763 с.
5. 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.
6. Кудрявцев В. Е., Корнеева Н. П., Титова Р. С. Поверхностные месторождения урана. Материалы по геологии урановых месторождений зарубежных стран. Москва: 1987. — Вып. 38. — С. 9–37.
7. Лисицин А.К. О формах нахождения урана в подземных водах и условия его осаждения в виде UO_2 // *Геохимия*. — 1962. — № 9. — С. 763–769.
8. Минеева И.Г. Минералого-геохимические аспекты формирования ураноносных альбититов докембрия // *Сов. геология*. — 1986. — № 3. — С. 87–93.
9. Мицкевич Б.Ф. Геохімічні ландшафти Українського щита. — Київ: Наук. думка, 1971. — 174 с.
10. Мицкевич Б.Ф., Сущик Ю.Я., Самчук А.И. Физико-химические условия формирования экзогенных ореолов и потоков рассеяния бериллия. — Киев: Наук. думка, 1984. — 176 с.
11. Наумов Г.Б. Основы физико-химической модели уранового рудообразования. Москва: Атомиздат, 1978. — 213с.

12. Основные черты геохимии урана. Под ред. академика А. П. Виноградова. — Москва: Изд-во АН СССР, 1963. — 351с.
13. Отгон Дж. К. Поверхностные месторождения урана: обзор и выводы. Материалы по геологии урановых месторождений зарубежных стран. Москва: 1987. — Вып. 38. — С. 38—49.
14. Токарев А. Н., Куцель Е. Н., Попова Т. П. и др. Радиогидрогеологический метод поисков месторождений урана. — Москва: Недра, 1975. — 255 с.
15. Ферронский В. И., Дубинчук В. Т., Поляков В. А. и др. Природные изотопы гидросферы. — Москва: Недра, 1975. — 280 с.
16. Ферронский В. И., Поляков В. А. Изотопия гидросферы. Москва: Наука, 1983. — 280.

Деміхов Ю.М., Фомін Ю.О. ДЕЙТЕРІЙ У ПРИРОДНИХ ВОДАХ ЦЕНТРАЛЬНОЇ ЧАСТИНИ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

Наведено ізотопний склад водню природних вод різноманітних джерел — водотоків, власне джерел, криниць, свердловин (всього 163) в районі розвитку уранових родовищ альбітитової формації та на підлеглих площах. Досліджено закономірності розподілу дейтерію з урахуванням ландшафтно-геохімічних умов району і особливостей складу вод. Встановлено характер співвідношення у водах дейтерію з ураном та радієм.

Demikhov Yu.N., Fomin Yu.A. DEUTERIUM IN NATURE WATERS OF THE CENTRAL PART OF UKRAINIAN SHIELD

The deuterium isotopic composition of the natural water from different sources — rivers, springs, wells, chinks (in total 163) in the region of albitite uranium deposit development and the border areas was estimated. The regularities of deuterium distribution with regard to landscape-geochemical conditions of the region and the peculiarities of water composition were investigated. The character of correlation between deuterium, uranium and radium in water was established.