

ЭВОЛЮЦИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД В СВЯЗИ С ГЕОХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ В ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТАХ И КЛИМАТИЧЕСКИМИ ИЗМЕНЕНИЯМИ

Малов А.И.

Федеральный исследовательский Центр комплексного изучения Арктики РАН, Архангельск, Россия,
E-mail: malovai@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: Данные о современной активности ^{14}C в травертинах гидротермальной системы использовались в сочетании с $^{230}\text{Th}/\text{U}$ датированием травертина для оценки ^{14}C TDIC в древней термальной воде во время осаждения травертина ($^{14}\text{C}_{\text{calc}}$) и для расчета исходной активности ^{14}C ($^{14}\text{C}_0$) в этой воде. Установлено что $^{14}\text{C}_0$ и $\delta^{13}\text{C}$ снизились в молодых водах по сравнению с древними. Это связывается с климатическими изменениями. Снижение $\delta^{13}\text{C}$ почвенного CO_2 и уменьшение $^{14}\text{C}_0$ были вызваны преимущественно более теплым и влажным климатом, разложением ископаемого органического вещества и снижением активности атмосферного радиоуглерода ($^{14}\text{C}_{\text{atm}}$). Возможно также повышение растворения карбонатов и увеличение углеродного обмена между DIC и почвенным CO_2 , в связи с таянием вечной мерзлоты.

1. ВВЕДЕНИЕ

Оценки возраста старых травертинов с использованием изотопов углерода обычно используются только в исключительных случаях, поскольку исходные условия, такие как изотопный состав TDIC в водах источников при осаждении травертина, редко доступны. Однако комбинированные измерения активности ^{14}C с $^{230}\text{Th}/\text{U}$ датировками и данными $\delta^{13}\text{C}$ широко используются при изучении спелеотемов, которые представляют собой структуры, такие как сталактиты и сталагмиты, образовавшиеся в пещерах путем осаждения минералов из воды. Изменения изотопных соотношений углерода в спелеотемах позволяют восстановить климатические и гидрологические изменения [1-2]. В нашей работе измеренная активность ^{14}C ($^{14}\text{C}_{\text{modern}}$) в травертиновых формациях гидротермальной системы Пымвашор была использована в сочетании с $^{230}\text{Th}/\text{U}$ датированием травертина для оценки исходного содержания ^{14}C TDIC в воде древних термальных источников. Следуя Genty и Massault [3] и Rudzka et al. [1], доля кажущегося мертвого углерода или эффект разбавления (DE) был определен путем вычисления разницы между одновременной атмосферной активностью ^{14}C ($^{14}\text{C}_{\text{atm}}$) и рассчитанными значениями $^{14}\text{C}_0$ термальной воды. Затем была предпринята попытка увязать изменения активности изотопов углерода с изменениями климата и геохимическими процессами.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА

Субарктическая гидротермальная система Пымвашор находится в пределах хребта Чернышева, большой структуры на стыке Печорской плиты Восточно-Европейской платформы

и Предуральского прогиба в северо-восточной Европе (67°09,77' сш, 60°51,1' в.д.). Восемь активных термальных источников приурочены к долине ручья Пымвашор и располагаются на высоте 77 - 85 абс. м. (рис. 1а).

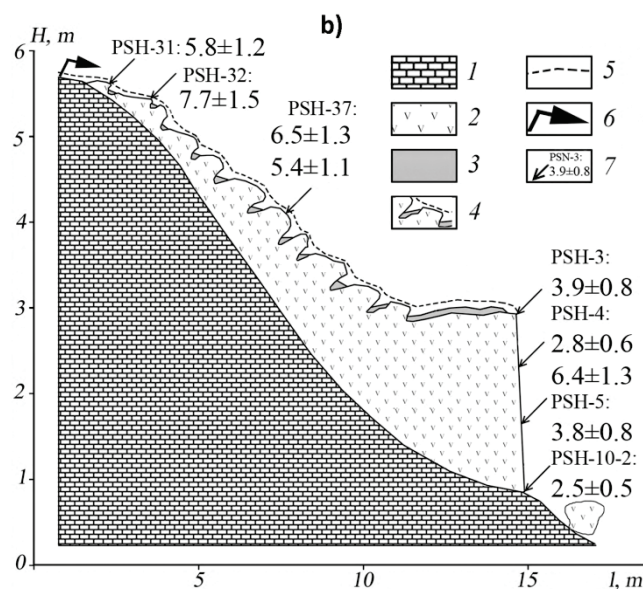
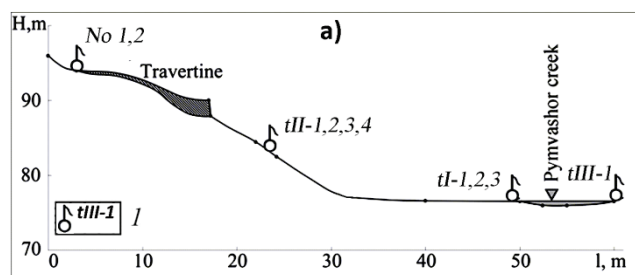


Рис. 1. Схема расположения источников и разрез травертиновой постройки с нанесением ID проб и их $^{230}\text{Th}/\text{U}$ датировок.

(а) 1 – термальный источник с его номером; (б) 1 – известняк, 2 – травертин, 3 – погребенный аллювий, 4 – травертиновые террасы, 5 – почва, 6 – разгрузка термальных вод в прошлом, 7 – датировки травертина (ка ВР) (по [4] с дополнениями).

Старые травертиновые отложения имеют толщину 2 м и расположены на высоте 95-88 абс. м., покрывая склон долины на протяжении более 15 м (рис. 1, б). Термальный источник № 1 (рис. 1) прекратил отлагать травертин еще до первых наблюдений в 1835 году, то есть более 180 лет назад. Термальный источник № 2 (рис. 1а), также более не функционирующий, находился на расстоянии 20 м от источника № 1. Полное описание гидротермальной системы и предварительные результаты химического и изотопного состава термальных вод и осажденного травертина были опубликованы Malov et al. [4].

Впоследствии новые определения изотопов углерода, урана и тория были получены по пробам травертина (PSH-04, PSH-31, PSH-32, PSH-37, PSH-10-1 и PSH-10-2). Эти новые результаты дают дополнительную информацию об эволюции гидротермальной системы (табл. 1, рис. 1).

Измерения изотопов урана, тория и углерода в воде и травертине проводились, как описано ранее Malov et al. [4] Общий уран определялся без предварительной концентрации ICP-MS в GET, Тулуза. Изотопы урана и тория определяли с использованием альфа-спектрометра («Прогресс-альфа» и «ALFA-DUO», неопределенности 5-6% (Th) и 10-20% (U)) в ФИЦКИА РАН, Архангельск и СПбУ, Санкт-Петербург. $\delta^{13}\text{C}$ определяли GC-IMS в ИМК РАН, Санкт-Петербург. Образцы воды для анализа ^{14}C обрабатывали растворами CaCl_2 и NaOH для осаждения карбоната. ^{14}C измеряли с использованием LSS Quantulus 1220 в СПбУ, Санкт-Петербург. Неопределенности измерений для ^{14}C варьируются от 1 до 5%.

Все образцы травертина были отобраны с глубин 5-10 см.

Таблица 1. Изотопный состав и возраст травертинов и термальных вод

Номер пробы	U/Th возраст (тысяч лет)	$^{14}\text{C}_{\text{modern}}$ (pmc)	$^{14}\text{C}_{\text{calc}}$ (pmc)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (‰)	^{14}C возраст (cal BP) (тысяч лет)
Травертины						
PSH-03	3,89±0,780	NA	NA	-6.1	12.6	NA
PSH-04	6,38±1,27	NA	NA	-6.7	12.4	NA
PSH-04	2,76±0,6	15.65±0.45	22.08±1.56	-6.3	NA	NA
PSH-05	3,758±0,75	NA	NA	-5.8	13.5	NA
PSH-08	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PSH-09	NA	NA	NA	-6.2	12.7	NA
PSH-10-2	2,46±0,49	NA	NA	-6.0	12.4	NA
PSH-15	NA	NA	NA	-4.9	14.0	NA
PSH-19	NA	NA	NA	-5.1	13.1	NA
PSH-31	5,85±1,17	15.93±0.22	33.02±4.48	-5.8	NA	NA
PSH-32	7,72±1,54	17.09±0.30	44.73±7.82	-4.9	NA	NA
PSH-37	5,4±1,08	14.41±0.23	28.24±3.55	NA	NA	NA
PSH-37	6,54±1,3	14.41±0.23	32.56±4.87	-5.0	NA	NA
Термальные воды современных источников						
tI-3	NA	19.29±0.37	38.37 ($^{14}\text{C}_0$)	-10.7	-15.3	6,23±0,18
tII-1	NA	18.97±0.90	34.84 ($^{14}\text{C}_0$)	-9.8	-15.3	5,44±0,48
tIII-1	NA	16.00±1.52	34.33 ($^{14}\text{C}_0$)	-9.6	-15.8	6,97±0,9

NA – не анализировалось.

Возраст травертина изменяется от максимума $7,7 \pm 1,5$ тысяч лет в верхней части структуры до минимума $2,5 \pm 0,5$ в нижней (табл. 1, рис. 1), что связано с неотектоническим поднятием в области травертиновых отложений и соответственно последовательным образованием 12 травертиновых террас [4].

Зная современную активность ^{14}C в травертине ($^{14}\text{C}_{\text{modern}}$) (табл. 1), мы можем определить расчетное содержание радиоуглерода TDIC во время осаждения травертина ($^{14}\text{C}_{\text{calc}}$) с использованием следующей формулы:

$$^{14}\text{C}_{\text{calc}} = ^{14}\text{C}_{\text{modern}} \cdot \exp(t/8033) \quad (1)$$

где t - $^{230}\text{Th}/\text{U}$ возраст травертина. Полученные значения $^{14}\text{C}_{\text{calc}}$ (рис. 2) соответствуют активности ^{14}C TDIC в древних термальных водах из источника № 1 во время осаждения травертина (рис. 1, 2). Время осаждения травертина - это $^{230}\text{Th}/\text{U}$ возраст старого травертина (табл. 1) и период разгрузки древних термальных вод на поверхность (нижняя ось X на рисунке 2, период от $7,7 \pm 1,5$ до $2,5 \pm 0,5$ тысяч лет).

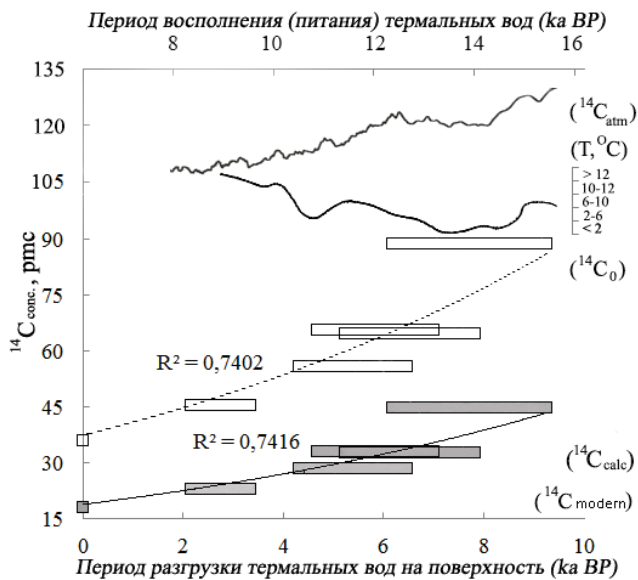


Рис. 2. Монотонное снижение средней ($^{14}\text{C}_{\text{conc}}$, $^{14}\text{C}_{\text{calc}}$) активности и начальной активности TDIC ($^{14}\text{C}_0$) для воды термальных источников гидротермальной системы.

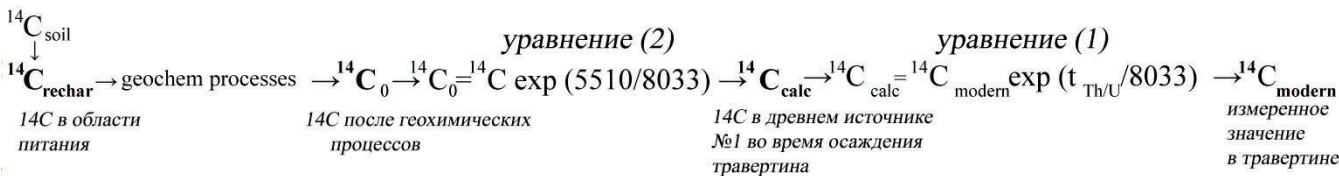


Рис. 3. Эволюция ^{14}C DIC в термальных водах/травертинах, где $^{14}\text{C}_{\text{soil}}$ - ^{14}C в почвенном CO_2 ; 5510 - ^{14}C возраст термальных вод, определенный в [4].

Это свидетельствует о неустойчивости химических процессов в этот период, в частности о возможном повышении скоростей растворения карбонатов в зоне аэрации и водоносных горизонтах. Можно предположить, что это было вызвано уменьшением доли рассолов и увеличением доли атмосферной составляющей в составе термальных вод, следствием чего было снижение минеральной насыщенности подземных вод по отношению к карбонатным минералам.

Повышенное значение среднего отношения активностей изотопов $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в травертинах ($5,2 \pm 0,85$) по сравнению с водами современных термальных источников ($3,8 \pm 0,58$) подтверждает это предположение [5-6]. Однако этот процесс должен привести к увеличению $\delta^{13}\text{C}$. У нас же наблюдается снижение и $^{14}\text{C}_0$ и $\delta^{13}\text{C}$ (рис. 2).

Поэтому в таблице рассмотрены также и другие факторы, которые могут приводить к изменениям $^{14}\text{C}_0$ и $\delta^{13}\text{C}$.

На рисунке 2 также показана линия тренда расчетной исходной активности ^{14}C TDIC ($^{14}\text{C}_0$) термальных источников (пунктирная линия). Значения $^{14}\text{C}_0$ рассчитывались с использованием уравнения:

$$^{14}\text{C}_0 = ^{14}\text{C} \cdot \exp(t/8033) \quad (2)$$

где для современных источников ^{14}C соответствует $^{14}\text{C}_{\text{modern}}$, а для древних вод - $^{14}\text{C}_{\text{calc}}$; t - ^{14}C возраст термальных вод (таблица 1).

Концептуальная схема, используемая при оценке $^{14}\text{C}_0$, показана на рисунке 3.

Расчеты показали, что разница между одно-временной активностью ^{14}C атмосферы ($^{14}\text{C}_{\text{atm}}$) и расчетными значениями $^{14}\text{C}_0$ (DE) увеличивается от 40 до 70 pMC в течение периода времени от $13,9 \pm 1,5$ до 6,2 тыс. лет назад (рис. 2).

Анализ таблицы позволяет интерпретировать результаты следующим образом. Все процессы, перечисленные в таблице 2, происходили при таянии многолетнемерзлых пород. Принимая во внимание, что эффекты процессов (1) - (3) могут быть сбалансированы (т.е. результирующие изменения могут быть незначительными), на $^{14}\text{C}_0$ и $\delta^{13}\text{C}$ в основном воздействуют процессы (4) и (5). В то время как процесс (5) может вызывать снижение $^{14}\text{C}_0$ параллельно изменениям $^{14}\text{C}_{\text{atm}}$, некоторый другой процесс(ы) (например, процесс (4)), возможно, ускорил изменения в $^{14}\text{C}_0$, вызвав большую разницу между $^{14}\text{C}_0$ и $^{14}\text{C}_{\text{atm}}$ для более молодой воды, чем для более древней.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместное изучение изотопов углерода, урана и тория в травертинах может давать дополнительную информацию о процессах эволюции гидротермальных систем и окружающей среды.

Таблица 2. Возможные связи изотопного состава термальных вод с геохимическими процессами в водоносных горизонтах и климатическими изменениями (по [5-6] с дополнениями)

Процессы	$^{14}\text{C}_0$ *	$\delta^{13}\text{C}$ *	Примечания
(1) Возрастание растворения карбонатов вызванное повышением доли метеорных вод в термальной системе	↓	↑	Как показывают соотношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в травертинах и термальных источниках Пымвашор
(2) Возрастание изотопного обмена между DIC и почвенным CO_2 , в связи с таянием многолетнемерзлых пород	↑	↓	Этот процесс происходит главным образом в области питания в условиях открытой системы
(3) Дополнительный CO_2 при метаногенезе	↓	↑	Этот процесс происходит главным образом в области питания в условиях закрытой системы
(4) Дополнительный CO_2 при разложении погребенного органического вещества	↓	↓ или →	Некоторая добавка CO_2 может оставаться в воде в виде $\text{CO}_2(\text{aq})$ без дальнейшей реакции с карбонатами с образованием бикарбоната. В этом случае снижается $\delta^{13}\text{C}$. Если весь CO_2 прореагировал с карбонатами, $\delta^{13}\text{C}$ может остаться без изменения
(5) Эффекты изменений климата и $^{14}\text{C}_{\text{atm}}$ от плейстоцена к голоцену	↓	↓	Изменения в геохимическом состоянии окружающей среды: Снижение $\delta^{13}\text{C}$ почвенного CO_2 в связи с более теплым и влажным климатом, снижение $^{14}\text{C}_{\text{atm}}$
Наши результаты: со снижением возраста воды от 13.9 ± 1.5 до 6.2 тысяч лет, оба $^{14}\text{C}_0$ и $\delta^{13}\text{C}$ снижаются	↓	↓	

* Изменения $^{14}\text{C}_0$ и $\delta^{13}\text{C}$ (↑: возрастание; ↓: снижение; →: без изменений).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rudzka D, McDermotta F, Baldinib LM *et al.* The coupled $\delta^{13}\text{C}$ -radiocarbon systematics of three Late Glacial/early Holocene speleothems; insights into soil and cave processes at climatic transitions. *Geochim Cosmochim Acta*. 2011; 75:4321-4339.

2. Wong CI, Breecker DO. Advancements in the use of speleothems as climate archives, *Quat Sci Rev*. 2015; 127:1-18.

3. Genty D, Massault M. Carbon transfer dynamics from bomb- ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ time series of a laminated stalagmite from SW France – modelling and comparison with other stalagmite records. *Geochim Cosmochim Acta*. 1999; 63:1537-1548.

4. Malov AI, Bolotov IN, Pokrovsky OS *et al.* Modeling past and present activity of a subarctic hydrothermal system using O, H, C, U and Th isotopes. *Appl Geochem*. 2015; 63:93-104.

5. Malov AI. Application of Geological Benchmarks for Determining Groundwater Residence Time in the Aquifer Based on Uranium Isotope Data: Evidence from the Severnaya Dvina Basin. *Lithol. Mineral Resour*. 2013; 48:254-265.

6. Malov AI. Estimation of uranium migration parameters in sandstone aquifers. *J. Environ. Radioactiv*. 2016; 153:61-67.

7. Han L-F, Plummer LN, Aggarwal P. A graphical method to evaluate predominant geochemical processes occurring in groundwater systems for radiocarbon dating. *Chemical Geology*. 2012; 318-319: 88-112.

8. Han L-F, Plummer LN, Aggarwal P. The curved ^{14}C vs. $\delta^{13}\text{C}$ relationship in dissolved inorganic carbon: A useful tool for groundwater age- and geochemical interpretations. *Chemical Geology*. 2014; 387:111-125.

EVOLUTION OF THERMAL WATER ISOTOPIC COMPOSITION IN CONNECTION WITH GEOCHEMICAL PROCESSES IN AQUIFERS AND CLIMATIC CHANGES

Malov A.I.

Federal Center for Integrated Arctic Research of the Russian Academy of Sciences, malovai@yandex.ru

ABSTRACT: Data on modern ^{14}C activity in the travertine formations of the Pymvashor hydrothermal system were used, in combination with $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating of the travertine, to estimate the ^{14}C contents of the TDIC in the ancient thermal water at the time of precipitation of the travertine ($^{14}\text{C}_{\text{calc}}$) and to calculate the initial ^{14}C contents ($^{14}\text{C}_0$) in this water. The finding in this study is that both $^{14}\text{C}_0$ and $\delta^{13}\text{C}$ have decreased in young waters compared to the ancient waters. One could link changes in $^{14}\text{C}_0$ and $\delta^{13}\text{C}$ to climate change. Decrease in $\delta^{13}\text{C}$ of soil CO_2 and decrease in $^{14}\text{C}_0$ was caused predominantly by warmer and wetter climate, decomposition of fossil organic matter, and decrease in $^{14}\text{C}_{\text{atm}}$. There could be also increased dissolution of solid carbonate and increased carbon exchange between DIC and soil CO_2 , caused by thawing permafrost.