

Юсупов Ш.С.

ЖЕР АСТЫНДАГЫ СУУЛАРДЫН CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-}
КАРБОНАТТЫК СИСТЕМАСЫНДАГЫ КӨМҮРТЕКТИН ИЗОТОП
КУРАМЫНЫН ӨЗГӨЧӨЛҮКТӨРҮ

Юсупов Ш.С.

ОСОБЕННОСТИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА В КАРБОНАТНОЙ
СИСТЕМЕ CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Sh.S. Yusupov

FEATURES OF THE CARBON ISOTOPE COMPOSITION
IN THE CARBONATE SYSTEM CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} GROUNDWATERS

УДК:551.1

Жер астындагы суулардын Ташкенттеги геодинамикалык полигондогу көмүртектин изотоптуу курамын жана башка Борбордук Азиянын сейсмикалык активдүү аймактардагы бир катар суу пункттарда изилденген. Бул учурда $\delta^{13}\text{C}$ аныктоо жүргүзүлгөн менен суу-эриген CO_2 , HCO_3^- (H_2CO_3) жана CO_2 , суу тоо тектерин курчап турган керн аркалу бошотулду. Изилденген көмүр изотоп катышы (^{13}C , ^{14}C) Борбордук Азиядагы жер сейсмикалык активдүү аймактарда көмүр кычкыл газы. Бул көмүртектин изотоптуу курамы экенин көрсөтүп турат карбонаттык системасынын газ бөлүгү көмүр CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} ал бара жеңилденген үчүн 24% - маани $\delta^{13}\text{C}$; эриген CO_2 ныкталып HCO_3^- түрүндө пайда болгон жана карбонаттык бузулудан ($\delta^{13}\text{C} = -4 \div -16 \text{‰}$); суу тиркөө менен CO_2 тектери $\delta^{13}\text{C}$ негизинен +1 -6 ‰ чейин, анда суу ылайыкталган тектерде басымдуулук карбонаты жөнүндө суу ылайыкталган тектер көрсөтүлөт. Изотоптор боюнча алынган баалуулуктар кайчылаштыктар кычкылтек CO_2 аларды баалоо критерийи катары колдонсо болот салмактуулук карбонаты системасы жер астындагы суулар Борбордук Азиядагы регионалдык геологиялык, тектоникалык жана гидрогеологиялык шарттарын колдонулат.

Негизги сөздөр: көмүртек, изотоп курамы, карбонат системасы, жер астындагы суулар, генезиси, көмүр кычкыл газы.

Изучен изотопный состав углерода в подземных водах Ташкентского геодинамического полигона и ряда водопунктов других сейсмоактивных районов Центральной Азии. При этом производилось определение $\delta^{13}\text{C}$ воднорастворенного CO_2 , HCO_3^- (H_2CO_3) и CO_2 , выделяемого из керн водовмещающих пород. Изучены изотопные отношения углерода (^{13}C , ^{14}C) в углекислоте подземных вод сейсмоактивных районов Центральной Азии. Показано, что изотопный состав углерода в газовой составляющей карбонатной системы CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} имеет облегченное до 24% значение - $\delta^{13}\text{C}$; растворенного CO_2 в виде HCO_3^- образуется за счет выщелачивания и разложения карбонатов ($\delta^{13}\text{C} = -4 \div -16\text{‰}$); в CO_2 водовмещающих пород $\delta^{13}\text{C}$ в основном от +1 до -6‰, что свидетельствует о преобладающей карбонатности водовмещающей породы. Полученные значения изотопных сдвигов углерода в CO_2 могут быть использованы в качестве критерия

оценки равновесного состояния карбонатной системы подземных вод применительно к региональным геолого-тектоническим и гидрогеологическим условиям Центральной Азии.

Ключевые слова: углерод, изотопный состав, карбонатная система, подземные воды, генезис, углекислота.

The carbon isotope composition of such a system in the underground waters of the Tashkent geodynamic test site and a number of water points of other seismically active regions of Central Asia has been studied. In this case, the determination of $\delta^{13}\text{C}$ of water-dissolved CO_2 , HCO_3^- (H_2CO_3) and CO_2 emitted from the core of water-bearing rocks was made.

Carbon isotope ratios (^{13}C , ^{14}C) in carbon dioxide of groundwater of seismically active regions of Central Asia have been studied. It is shown that the isotopic composition of carbon in the gas component of the carbon dioxide system CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} has a value $\delta^{13}\text{C}$ lightened to 24%; dissolved CO_2 in the form of HCO_3^- formed due to leaching and decomposition of carbonates ($\delta^{13}\text{C} = -4 \div -16 \text{‰}$); in CO_2 , water-bearing rocks are generally from +1 to -6 ‰, which indicates the predominant carbonate of the water-bearing rock.

The obtained values of carbon isotope shifts in CO_2 can be used as a criterion for assessing the equilibrium state of the carbonate system of groundwater as applied to the regional geological, tectonic and hydrogeological conditions of Central Asia.

Key words: carbon, isotopic composition, carbonate system, groundwater, genesis, carbon dioxide.

Введение. В подземных водах углерод может находиться в составе углекислого газа, карбонат-ибикарбонат-иона, угольной кислоты, образующих систему: CO_2 - H_2CO_3 - HCO_3^- - CO_3 . Изменение pH среды может сдвигать эту систему вправо или влево (рис.1) [1].

Объекты и методы исследований. Нами поэтапные исследования изотопного состава углерода в карбонатной системе проводились по 40 водопунктам, расположенным в Ташкентском геодинамическом полигоне, Центральных Кызылкумах, Юго-Западном Узбекистане и Иссык-Кульском артезианском бассейне.

Результаты исследований. Углекислотно-гидрокарбонатная система существует во всех водах, которые имели в ходе своей миграции контакт с горными породами, особенно известняками.

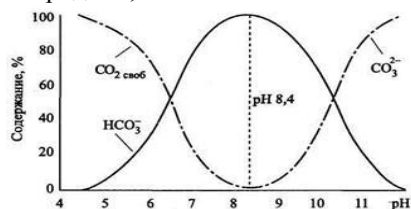


Рис. 1. Распределение углекислого газа по формам в зависимости от pH среды.

Изучение изотопного состава углерода рассматриваемой системы проводилось многими исследователями для конкретных объектов или в общегеологическом плане [2 - 8].

Нами изучен изотопный состав углерода такой системы в подземных водах Ташкентского геодинамического полигона и ряда водопунктов других сейсмоактивных районов Центральной Азии. При этом производилось определение $\delta^{13}\text{C}$ воднорастворенного CO_2 , HCO_3^- (H_2CO_3) и CO_2 , выделяемого из керна водовмещающих пород. В момент выделения CO_2 из подземных вод происходит его фракционирование [1] - в первую очередь выделяется облегченный по углероду CO_2 , при отборе CO_2 естественных углекислых минеральных вод. Величина $\delta^{13}\text{C}$ CO_2 спонтанного изменяется от $-7,7$ до $-13,3$ ‰, а растворенного в воде от $+3,5$ до $-4,7$ ‰ [8].

В таблице приведены значения $\delta^{13}\text{C}$, измеренные в CO_2 - свободном, гидрокарбонат-ионе и остаточном растворенном CO_2 и CO_2 -извлеченном из водовмещающих пород и травертина. Из рис.2,3 видно, что для всех водопунктов распределение углерода по трем состояниям карбонатной системы имеет существенный сдвиг по изотопному составу относительно друг друга. По построенным гистограммам можно утверждать, что, если процесс идет в левую сторону, то происходит утяжеление CO_2 по углероду-13, а если в противоположную - то его облегчение (рис. 2).

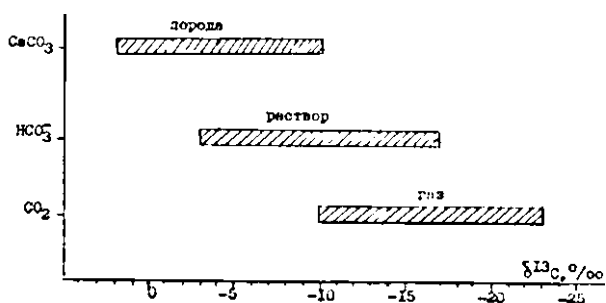


Рис. 2. Гистограмма распределения углерода по изотопному составу

Это подтверждает выводы Э. Уздовского, изложенные в его работе [8]: "При условиях равновесия карбонат тяжелее, чем его раствор, по отношению углерода -13."

Результаты и их обсуждение. Действительно, как видно из гистограмм (рис.3) разность изотопных отношений между этими тремя состояниями углекислого газа между этими тремя состояниями водопунктов, за исключением единичных, вполне соответствует теоретическим представлениям и экспериментальным результатам многих исследователей [1, 5, 7 - 9].

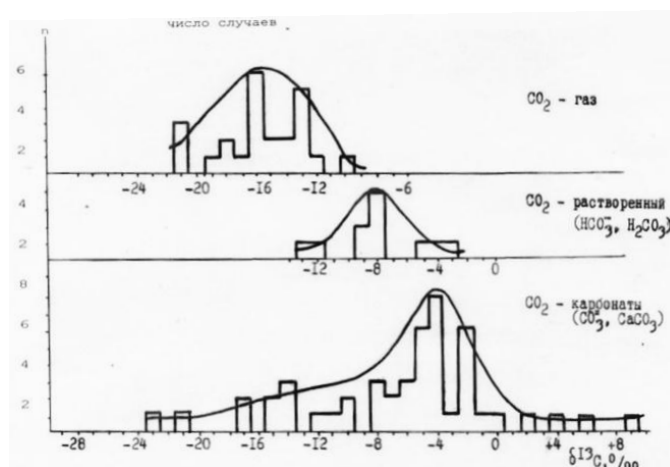


Рис. 3. График распределения изотопного состава в различных карбонатных средах подземных вод

Эксперименты показали, что замеренные величины $\delta^{13}\text{C}$ свободного CO_2 можно отнести ко всему воднорастворенному углекислому газу, а значения $\delta^{13}\text{C}$, полученные для системы $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ (остат), характеризуют изотопный состав углерода как гидрокарбонат-иона, т.е. в определенной геолого-гидрогеологической обстановке углерод может поступать в воду за счет окисления органики и растворения карбонатов вмещающих пород. Экспериментально полученные изотопные отношения карбонатной системы показали, что воднорастворенный CO_2 имеет преимущественно органическое происхождение, а HCO_3^- - образуется за счет выщелачивания карбонатов вмещающих пород. Кроме того, на величину $\delta^{13}\text{C}$ воднорастворенного CO_2 может оказать влияние CO_2 - микровключений водовмещающих пород, который высвобождается при помощи внешних воздействий, сейсмической активности. Как показывают наши экспериментальные определения $\delta^{13}\text{C}$ CO_2 микровключений в водовмещающих породах по двум скважинам - Газалкент и Майская, изотопные отношения равны соответственно $-6,9$ и $-9,6$ ‰.

Таблица 1.

Результаты определения изотопного состава углерода в подземных водах

№ п/п	Название водопунктов	№ в/п	$\delta^{13}\text{C}$, ‰		
			$\text{CO}_2(\text{газ})$	$\text{HCO}_3^- (\text{раств})$	$\text{CO}_3^{2-} (\text{тврд})$
1	2	3	4	5	6
1	Галаба	3	-18,0	-8,3	
2	Буюк Итак йули	6	-12,5	-9,2	
3	Улугбек	7	-16,0	-11,7	
4	Ташминсув	1	-13,2	-7,7	
5	Фозилов	16а	-12,0	-7,6	
6	Фозилов	7Т	-15,4	-8,5	
7	ДВС	5	-14,2	-8,0	
8	Газалкент	5Т	-20,8	-14,0	-6,3; -8,7; -9,9
9	Чинобод	9	-16,2	-3,2	
10	ТашГРЭС	13	-15,7	-4,9	
11	Текстилькомбинат	11	-19,2	-3,6	
12	Эпицентр	12	-	-	-16,3 ÷ +2,0
13	Назарбек	17Н	-20,6	-12,9	-5,0 ÷ +2,0
14	Жарташ	1	-3,8	-3,3	-1,0
15	Жарташ	6	-1,6	-0,4	
16	Жангельди	1	-12,1	-7,7	
17	Жангельди	2	-14,1	-13,8	
18	Жангельди	9	-19,4	-12,4	
19	Жангельди	4	-17,5	-7,3	
20	Жангельди	5	-	-6,9	
21	Насруллокудук	2	-18,3	-8,9	
22	Кайнок(Караката)	1	-15,0	-15,7	
23	Нагорный	3	-	-11,2	
24	Олтинсай	243-Д	-15,8	-13,9	
25	Олтинсай	1Р	-23,0	-14,9	
26	Корабог (Муборак)		-10,8	-11,8	
27	Шурчи	7Ц	-21,4	-14,3	
28	Шурчи	8Ц	-21,2	-10,1	
29	Шурчи	6Ц	-	-14,8	
30	Шурчи	5Ц	-17,7	-10,7	
31	Шахрисабз	3	-20,0	-11,1	
32	Шахрисабз	1	-16,6	-15,6	
33	Ховотаг	6	-4,4	-4,0	
34	Ховотаг	16	-17,8	-9,4	
35	Илим(Долинка)	3	-22,4	-8,4	
36	Иссиката		-19,3	-6,0	
37	Жетиогуз	1К	-14,8	-20,0	
38	Жетиогуз	5	-20,2	-16,5	
39	Жетиогуз	6	-16,1	-14,1	
40	Жетиогуз	20	-20,0	-12,0	
41	Наманган	1	-16,6	-7,6	

По Ярошевскому В.З. и др. [10] между изотопным составом водорода воды и углерода углекислоты флюидов газовой-жидких включений существует обратная линейная зависимость:

$$-\delta\text{D} = 7,6 \delta^{13}\text{C} + 117,$$

где δD ‰ smow, $\delta^{13}\text{C}$ ‰ PDB. Вычисленные значения $\delta^{13}\text{C}$ [11, 12] с помощью представленной

эмпирической зависимости позволили получить величины $\delta^{13}\text{C}$, близкие к экспериментально измеренному изотопному составу пород верхнемелового водоносного комплекса. Аналогичный результат получен и для скважины Назарбек, того же водоносного комплекса:

$$\delta^{13}\text{C} = -5,0 \div -2,0\text{‰}.$$

Выводы

1) Изотопный состав углерода газовой составляющей карбонатной системы имеет облегченный по величине - $\delta^{13}\text{C} = -10 \div -24 \text{ ‰}$;

2). Изотопный состав углерода растворенного CO_2 в виде HCO_3^- образуется преимущественно за счет выщелачивания и разложения карбонатов ($\delta^{13}\text{C} = -4 \div -16 \text{ ‰}$);

3). Изотопный состав углерода CO_2 -водовмещающих пород варьирует в широком диапазоне от +10 до -22 ‰, в основном от +1 до -6 ‰, что свидетельствует о преобладающей карбонатности водовмещающей породы относительно других углеродсодержащих пород;

4). Изотопный сдвиг между составляющими карбонатной системы подземных вод равен соответственно:

$$\text{CO}_2 (\text{газ}) - \text{HCO}_3^- (\text{раств}) = 8 \text{ ‰},$$

$$\text{HCO}_3^- (\text{раств}) - \text{CO}_3^{2-} (\text{тверд}) = 4 \text{ ‰} \text{ и}$$

$$\text{CO}_2 (\text{газ}) - \text{CO}_3^{2-} (\text{тверд}) = 12 \text{ ‰} .$$

5). Полученные значения изотопного сдвига позволяют использовать их в качестве критерия оценки равновесного состояния карбонатной системы подземных вод для геолого-тектонических и гидрогеологических условий Центральной Азии.

Литература:

1. Бурак М.Т. Подземные воды Центральных и Юго-западных Кизилкумов. Ташкент: Фан, 1968. С. 119..
2. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М., 1968, 223 с.
3. Ибрагимов Д.С., Гавриляк М.Г., Матыченков В.Е., Авганов Х.Г. О формировании углекислых минеральных вод восточной части Средней Азии. В сб.: Прикладные вопросы гидрогеохимии и гидродинамики Средней Азии. Ташкент, 1975, С. 55-104.
4. Султанходжаев А.Н., Латипов С.У. и др. О возможности прогнозирования места возникновения сильных землетрясений по вариациям радона. Узб.гео.журн.3, 1977, С. 39-43
5. Султанходжаев А.Н., Чернов И.Г., Юсупов Ш.С. Изучение изотопного состава углерода карбонатной системы подземных вод Ташкентского геодинамического полигона. В кн.: X Всесоюзн.симп. по геохимии стабильных изотопов. М., 1984, С. 55
6. Юсупов Ш.С. Особенности формирования изотопного состава углерода углекислоты в подземных водах и его связь с сейсмичностью на примере некоторых сейсмоактивных районов Средней Азии. Автореферат дисс. на соискание канд.геол.мин.наук, Ташкент, 1986, 24 с.
7. Siegenthaler U., Munnich K.O. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ fractionation during CO_2 transfer from air to sea. In: Carbon cycle modelling. Ed.B.Bolin, №4, 1981, P. 249-257
8. Uzdowski Eberhard. Reaction on Equilibria in the systems $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (10-50 °C) N.Jb.Miner. Abh. Stuttgart, 144, № 2, 1982, p. 148-171.
9. Юсупов Ш.С. Изотопный состав углерода подземных вод Узбекский геол. журнал № 6, 1993.
10. Ярошевич В.З., Кавиладзе М.М., Коростышевский Е.Н. О возможной корреляции изотопного состава углерода углекислоты и водорода воды в рудоотлагающих гидротермальных системах. В кн.: IX Всесоюзн. Симпозиум по стабильным изотопам в геохимии. М., 1982, 343 с.
11. Султанходжаев А.Н., Чернов И.Г., Исамухамедова Т.И., Юсупов Ш.С. Изучить характер и механизм аномалии стабильных изотопов элементов подземных вод в период предшествующий землетрясениям и разработать алгоритм для использования при выявлении предвестников на Ташкентском полигоне. Научный отчет лаб. ГГС, Ин-тсейсмологии АН УзССР, Ташкент, 1985, 204 с.
12. Султанходжаев А.Н., Чернов И.Г., Юсупов Ш.С., Исамухамедова Т.И. Аномалии и содержания стабильных изотопов подземных вод и их связь с сейсмичностью на Ташкентском геодинамическом полигоне. В кн.: IX Всесоюзн.симпозиум по геохимии стабильных изотопов. М., 1982, т.1, С. 210-211

Рецензент: д.г.-м.н., профессор Усунаев Ш.Э.