doi: 10.24412/2687-1092-2024-11-678-689



КЛИМАТИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ УРАГАННЫХ НЕРАВНОВЕСНЫХ ОТНОШЕНИЙ ²³⁴U/²³⁸U В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИИ

 \square Токарев И.В. ¹, Яковлев Е.Ю. ², Бородулина Γ .С. ³

¹ Научный парк Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия 2 ФИЦ КИА Уро РАН Институт экологии Севера, Архангельск, Россия ³Институт водных проблем севера КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия ⊠i.tokarev@spbu.ru

Север Ленинградской области и юго-запад Карелии, выбранные для исследования исходя из анализа палеогеографических реконструкций и гидрогеологических условий, однозначно подтвердили предположение о решающем влиянии долговременного промерзания геологического разреза на появление избытков урана-234 в «возрожденных» подземных водах. Изотопные и химические характеристики воды, по-видимому, отражают влияние криогенной метаморфизации.

Ключевые слова: Ленинградская область, Карелия, подземные воды, уран-234, дейтерий, кислород-18, климатические вариации.

Введение. Для Мирового океана, а также для озера Байкал показано, что величина избытков урана-234 (отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 1$ по активностям) в донных отложениях прямо коррелируют с таянием мерзлоты в периоды глобальных потеплений [Chebykin, 2006; Tokarev, Yakovlev, 2021]. Основной сток урана в океан и озера обеспечивают реки, в которые растворенный уран поступает с подземным стоком [Кузнецов, 1976]. В водовмещающих породах с возрастом более 1,5 млн. лет ряд урана-238 находится в равновесии (234 U/ 238 U \approx 1). Однако в подземных водах обычно наблюдаются избытки $1 < {}^{234}U/{}^{238}U < 3.$ пределах Избытки урана-234 урана-234 определяются радиокинетической сепарацией, когда дочерний изотоп выщелачивается из минералов интенсивнее, чем родительский уран-238 [Чалов, 1975; Чердынцев, 1971].

В некоторых случаях в подземных водах обнаруживаются ураганные избытки урана-234 (отношения 234 U/ 238 U > 10), достигая иногда величин 234 U/ 238 U ~ 50 [*Ivanovich*, Harmon, 1992; Mokrik, Samalavičius, 2022; Tikhonov, 2009; Tokarev et al., 2009; Yakovlev et al., 2023]. Впервые избытки урана-234 на уровне $^{234}U/^{238}U \sim 50$ обнаружил Поляков В.А. в подземных водах Прибалтики [Поляков и др., 1991] и связал их с климатическими вариациями. Согласно гипотезе Полякова В.А. в периоды оледенений минералы в мерзлых породах накапливают уран-234 как нормальный элемент цепочки распада урана-238, а при деградации подземного льда более геохимически подвижный уран-234 «мгновенно» экстрагируется талыми водами.

В работах [Токарев, 2020, 2024; Tokarev et al., 2006, 2008, 2009] на натурном материале и модельными расчетами показано, что для формирования ураганных избытков урана-234 (отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 10$) в подземных водах обязательным условием является наличие незамерзающей влаги в мерзлых грунтах, представляющая собой резервуар, в который ²³⁴U может мигрировать из кристаллической решетки минералов даже в период нахождения пород в мерзлом состоянии. Согласно расчетам при отсутствии незамерзающей влаги в период оледенений последующие избытки урана-234 в талых водах не превышают величин $^{234}U/^{238}U \approx 6-8$ ни при каких разумных соотношениях коэффициентов диффузии в кристаллической матрице для родительского и дочернего изотопов [Токарев, 2024]. Моделирование также показывает, что уже однократная промывка системы после таяния подземного льда приводит к резкому уменьшению отношения ²³⁴U/²³⁸U [*Токарев*, 2024].

В данной работе рассмотрены результаты изучения изотопного состава воды (δ^{18} О и δ^{2} H) и растворенного урана (234 U/ 238 U) в подземных водах Ленинградской области и западной Карелии (северо-запад России).

Методика. Измерение изотопного состава воды выполнено в Ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ на лазерном спектрометре Picarro L2130i (начиная с ноября 2022 г.) и Picarro L2120i (работы до 2022 г.). Использованы стандарты VSMOW2, USGS45, USGS46, GISP и LASP. Аналитическая воспроизводимость измерений составила ± 0.02 % для δ^{18} O и ± 0.1 % для δ^{2} H начиная с 2022 г., а также ± 0.1 % для δ^{18} O и ± 1 % для δ^{2} H в работах до 2022 г. Все результаты по изотопному составу кислорода и водорода выражены в шкале SMOW.

Химические анализы выполнялись по ГОСТовским методикам в сертифицированных лабораториях, а концентрации и изотопный состав водорастворенного урана определялся по методикам ВИМС.

Описание района работ. Изученная территория является сочленением юговосточного склона Балтийского щита и северо-западного фланга Русской плиты (Рис. 1а). Породы щита и фундамент платформы представлены архей-протерозойскими кристаллическими образованиями (AR+PR). Часть Ладожского озера занята локальной депрессией в фундаменте (Ладожско-Пашский рифт), в осевой части которой кровля фундамента погружается на глубину 1,2–1,5 км и которая заполнена песчаниками рифейвенда (R+V) [Amantov, Fjeldskaar, 2013].

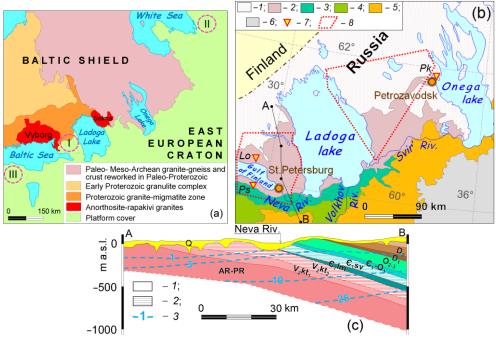


Рис. 1а. Схема зоны контакта Балтийского щита и Русского артезианского бассейна (пунктирные круги — участки, где в подземных водах обнаружено отношение ²³⁴U/²³⁸U > 10 по активности: I — данное исследование, II — Архангельская область, III — Эстония). Рис. 1б. Схема участков исследования: 1 — архейско-протерозойские магматические и метаморфические кристаллиты; 2 — венд, 3 — кембрий, 4 — ордовик, 5 — девон, 6 — каменноугольные отложения; 7 — станция мониторинга атмосферных осадков (Ps — Петродворец 59.8812 с.ш., 29.8261 в.д. и Lo — Ламмин-Суо 60.2458 с.ш., 29.8100 в.д., обе Ленинградская область; и Pk — Петрозаводск — 61.7823 с.ш., 31.3865 в.д. — Карелия); 8 — западный (Ленинградская область) и восточный (Карелия) участки исследования подземных вод. Рис. 1в. Геологический разрез западного участка: 1 — водоносные горизонты; 2 — слабопроницаемые водоупоры; 3 — распределение минерализации подземных вод (химический тип воды НСОЗ—Са—Nа для минерализации S < 1 г/л, НСОЗ—СІ—Nа для минерализации S > 3 г/л).

В этой части Русской платформы в осадочном чехле присутствуют два региональных водоупора — вендские (V_2kt_2) и кембрийские (E_1sv) глины (Рис. 1b, 1c), мощность которых изменяется от 0 м в зоне выклинивания на севере до 80–120 м по мере погружения на юге. Основными водоносными горизонтами являются (снизу-вверх) вендский водоносный терригенный комплекс (V_2kt_1) ; – кембрийский (ломоносовский) терригенный горизонт $(\varepsilon_1 lm)$; – кембро-ордовикский терригенно-карбонатный водоносный комплекс $(\mathcal{E}_1 - \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_{2-3}).$ Особенностью региона является переуглубленных речных долин, глубина вреза которых достигает 80–120 м. Темп водообмена уменьшается при удалении от современной области питания, поэтому для подземных вод характерно постепенное увеличение минерализации от $M = n \times 10 \text{ мг/л}$ до M = 1.5-5 г/л при движении с севера на юг [Виноград и др., 2019]. Замедление водообмена видно также по изотопному составу воды и по исчезновению в них трития [Tokarev et al., 2019].

В позднем плейстоцене и голоцене регион испытывал значительные географоклиматические перестройки [Climate..., 2010; Jiráková et al., 2011]. В период 130— 110 тыс. лет назад здесь располагался единый Балтийско-Беломорский морской бассейн. В период последнего похолодания существовал покровный ледник, неоднократно менявший свои очертания, а площади, на которых были выполнены работы, всегда находились в перигляциальной зоне, где глубина промерзания пород составляла от нескольких десятков до двухсот метров [Climate..., 2010; Amantov, Amantova, 2017]. В начале голоцена образовалось Балтийское ледниковое озеро, отметка воды в котором превышала современное положение уровня Балтийского моря на 60–80 м [Rybalko et al., 2022].

Результаты изучения изотопного состава воды.

В 2012–2022 г. изучен изотопный состав воды (δ^{18} О и δ^{2} Н), а также макрокомпонентный и микроэлементный состав подземных вод на северо-западе Российской Федерации (север Ленинградской области и юго-запад Карелии, Рис. 1). Для обоснованной интерпретации данных использованы также наблюдения за изотопным составом атмосферных осадков и поверхностных вод, выполненные в 2012–2019 г.

Западный участок. Водоносные горизонты, расположенные вблизи поверхности Земли и имеющие современное инфильтрационное питание, по изотопному составу близки к взвешенному среднегодовому составу атмосферных осадков равному $\delta^{18}O = -11.8 \%$ и $\delta^2H = -84 \%$ (Рис. 2). Как правило, изотопный состав грунтовых горизонтов оказывается несколько легче взвешенного среднегодового состава осадков, так как питание подземных вод происходит преимущественно за счет осадков холодного периода года со среднесуточными температурами ниже $+5^{\circ}C$ [*Tokarev*, 2008].

При погружении водоносных горизонтов под региональные водоупоры и замедлении темпов водообмена происходит увеличение содержания солей и облегчение изотопного состава воды. Например, для скважины, расположенной на западном берегу Ладожского озера в пределах Ладожского грабена и опробованной последовательно при углублении от 90 до 240 м обнаружено постепенное облегчение изотопного состава воды с глубиной (Табл. 1). Минерализация воды в начале составляла около 140 мг/л, а в конце достигла 640 мг/л и произошла смена состава подземных вод с HCO3–Ca-Mg на Cl-HCO3–Na.

В районе г. Сосновый Бор, где ломоносовский (\mathfrak{C}_1 lm) горизонт еще не перекрыт кембрийскими глинами и где он выходит на поверхность, изотопный состав воды в нем составляет около $\delta^{18}O = -13,2$ % и $\delta^2H = -98$ %, испытывая сезонные вариации на уровне ± 0.4 % для $\delta^{18}O$ и ± 5 % для δ^2H . По мере движении на юго-запад и удалении от современной области питания изотопный состав воды облегчается до $\delta^{18}O = -14,0$ % и $\delta^2H = -105$ % на глубинах 100-150 м. Далее к юго-западу в районе г. Иван-Город в ломоносовском горизонте найдены воды с составом $\delta^{18}O = -16,9... -17,4$ % и $\delta^2H = -126... -131$ % на глубинах около 170-200 м. В районе г. Таллина воды кембрийских отложений облегчаются вплоть до величин = -23,1 % и $\delta^2H = -172$ % [Raidla et al., 2019].

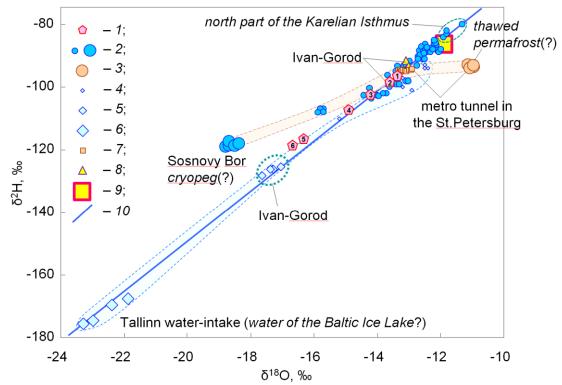


Рис. 2. Изотопный состав подземных вод Ленинградской области (см. также рис. 5): 1 — вода вендского (V₂kt₁) и рифейско-вендского (R+V) водоносных горизонтов, полученных при постепенном углублении скважины (номер пробы соответствует табл. 1); 2 — вода вендского водоносного горизонта (V₂kt₁, большой знак — проба из вендского водоносного горизонта в г. Сосновый Бор); 3 — вода из линз песчаников в вендском (V₂kt₂) водоупоре (тоннель метрополитена в центральной части Санкт-Петербурга; см. знак «С» в красном кружке на рис. 5); 4,5,6 — пробы воды из кембрийского водоносного горизонта (€₁lm) при постепенном удалении от области современного питания (маленький знак — современное питание, как следует из содержания трития, большой знак — древние грунтовые воды); 7 — вода из линз песчаников в кемрийском (€₁sv) водоупоре (южная часть г. Санкт-Петербурга; см. знак «S» в красном круге на рис. 5); 8 — вода кембро-ордовикского (€₁-О₁+О₂-3) водоносного горизонта; 9 — изотопный состав взвешенных годовых осадков по данным мониторинга 2012—2019 г.; 10 — локальная линия меторных вод (LMWL).

Таблица 1. Изменение изотопного состава воды вендского (V_2kt_1) и рифей-вендского (R+V) водоносных горизонтов, при постепенном углублении скважины (расположение и номер пробы см. рис. 5).

Number	Depth of sampling, m	Aquifer	δ ¹⁸ O, ‰	δ ² H, ‰
1	94	V_2kt_1	-13,4	-93
2	120	V_2kt_1	-13,7	-96
3	150	V_2kt_1	-14,2	-100
4	180	V_2kt_1	-14,9	-108
5	210	V_2kt_1	-16,3	-117
6	240	R+V	-16,6	-119

В районе г. Сосновый Бор, где ломоносовский (\mathfrak{C}_1 lm) горизонт еще не перекрыт кембрийскими глинами и где он выходит на поверхность, изотопный состав воды в нем составляет около $\delta^{18}O = -13,2 \%$ и $\delta^2H = -98 \%$, испытывая сезонные вариации на уровне $\pm 0.4 \%$ для $\delta^{18}O$ и $\pm 5 \%$ для δ^2H . По мере движении на юго-запад и удалении от современной области питания изотопный состав воды облегчается до $\delta^{18}O = -14,0 \%$ и $\delta^2H = -105 \%$ на глубинах $100-150 \,\mathrm{m}$. Далее к юго-западу в районе г. Иван-Город в

ломоносовском горизонте найдены воды с составом $\delta^{18}O = -16,9... -17,4 ‰ и <math>\delta^{2}H = -126... -131 ‰$ на глубинах около 170–200 м. В районе г. Таллина воды кембрийских отложений облегчаются вплоть до величин = -23,1 ‰ и $\delta^{2}H = -172 ‰ [Raidla\ et\ al.,\ 2019]$.

На Карельском перешейке, где вендский водоносный комплекс (V_2kt_1) в северной части выходит на поверхность, а на юге оказывается перекрыт вендским водоупором (V_2kt_2) изотопные составы воды меняются от -12,5 до -15,0 % для $\delta^{18}O$ и от -95 до -114 % для $\delta^{2}H$ (рис. 2 и 5), оказываясь в некоторых случаях заметно изотопически легче, чем современный снег. Скважины, вскрывающие вендский водоносный комплекс (V_2kt_1) на острове Кронштадт (рис. 5) и на южном берегу Финского залива, дают воду со средним изотопным составом $\delta^{18}O = -15,7$ % и $\delta^{2}H = -116$ %.

При сравнении данных по водам в нижней части вендского регионального водоупора (V_2kt_2) на глубинах 60-70 м, а также в верхней части вендского водоносного комплекса (V₂kt₁) на глубинах 110-130 м обнаруживается своеобразное распределение изотопного состава воды (Рис. 2). В нижней части разреза вендских глин (V_2kt_2 ,) в тоннелях метрополитена (центр Санкт-Петербурга, см. знак "С" в красном кружке на Рис. 5) из линз песчаников толщиной 5-20 см высачиваются воды с изотопным составом δ^{18} O = -11,3 ‰ и δ^{2} H = -94 ‰. Эта вода фракционирована таким образом, что на дейтерий кислород-18 диаграмме точки оказываются сдвинутыми вправо относительно линии метеорных вод (Рис. 2). В г. Сосновый Бор в верхней части вендских песчаников (V₂kt₁) обнаруживаются изотопически фракционированные воды с составом $\delta^{18}O = -18,6 \%$ и $\delta^2 H = -119 \%$. Однако на дейтерий-кислород-18 диаграмме эти точки сдвинуты влево относительно метеорной линии (Рис. 2). В целом, такое распределение напоминает криогенное фракционирование изотопного состава воды в процессе промерзания пород. Причем воды изотопически утяжеленные относительно начального состава, вероятнее всего, являются растаявшим льдом («возрожденные» воды), а воды облегченные относительно начального состава представляют собой остаточную воду (криопеги), отжатую вниз по разрезу в эпоху похолодания. Притоки из песчаных линз в региональном водоупоре кембрийских глин (C_1 sv) на глубинах 50–55 м (южные тоннели метрополитена на Рис. 2 и 5) по результатам годичного цикла наблюденийимеют средний изотопный состав воды δ^{18} O = -13,1 ‰ и δ^{2} H = -91 ‰.

Восточный участок. Вендские отложения занимают всю южную Карелию и тянутся полосой от Ладожского озера на северо-запад до г. Петрозаводска (рис. 16), севернее все пространство занято кристаллическими породами. Кровля вендских песчаников залегает на глубине $30–50\,\mathrm{m}$ на юго-восточном побережье Ладожского озера и погружается примерно на $100\,\mathrm{m}$ к югу. Одновременно происходит резкий переход от пресных $\mathrm{M} < 0.5\,\mathrm{r/n}$ к солоноватым водам $\mathrm{M} > 1\,\mathrm{r/n}$, а в кристаллическом фундаменте содержатся воды с минерализацией до $2–8\,\mathrm{r/n}$. Схема и результаты опробования подземных вод в Карелии представлены на рис. $3\,\mathrm{u}$ 4.

Пределы вариаций изотопного состава подземных вод в Карелии аналогичны таковым для Ленинградской области и составляют от $\delta^{18}O = -10,6 \%$ и $\delta^2H = -83 \%$ до $\delta^{18}O = -18,4 \%$ и $\delta^2H = -132 \%$ при несколько большем разбросе данных относительно ЛЛМВ. Как правило, изотопически наиболее легкими оказываются воды Cl–Na состава при M = 2-6 г/л.

Обсуждение результатов с учетом данных по 234 U/ 238 U.

В 2022 г. проведено комплексное опробование, включавшее одновременное определение изотопного состава воды (δ^{18} O и δ^{2} H) и изотопного состава растворенного урана (234 U/ 238 U). Опробовались преимущественно подземные воды в пределах осадочного чехла, а в некоторых случаях и поверхностные воды. Результаты 2022 г. для западного участка работ (Ленинградская область) представлены на рис. 5 и 6.

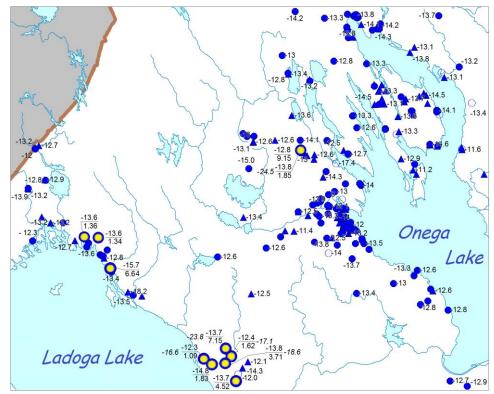


Рис. 3. Схема точек опробования в Карелии: 1 — большие кружки — скважина, опробованная до 2022 г.; 2 — маленькие кружки — скважина, опробованная в 2022 г. (в числителе — $\delta^{18}O$, в знаменателе — отношение $^{234}U/^{238}U$ по активности, цифры около псевдодроби — $\delta^{13}C$, PDB); 3, 4 — колодец или родник, опробованные до 2022 г.

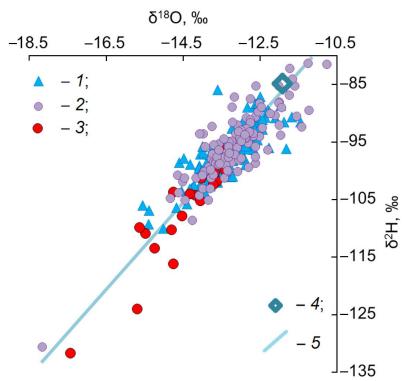


Рис. 4. Изотопный состав подземных вод Карелии: 1 – родники и колодцы; 2 – скважины с пресной водой; 3 – скважины с солоноватой водой; 4 – средневзвешенный годовой состав атмосферных осадков по данным мониторинга в Петрозаводске в 2012–2019 г.; 5 – LMWL.

Шкала вариаций изотопного состава воды для проб, полученных в 2022 г., составляет для δ^{18} О от -9.60 до -14.86 ‰ и для δ^{2} Н от -74.7 до -110.3 ‰. По изотопному и химическому составу воды, содержаниям трития и с учетом гидрогеологических условий все опробованные водные объекты делятся на три группы (Рис. 6а).

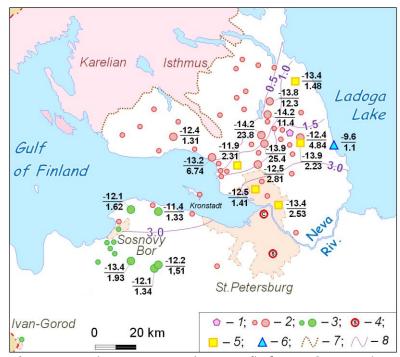


Рис. 5. Схема опробования западного участка (см. рис. 6): 1 – пробы из вендского (V_2kt_1) и рифейвендского (R+V) водоносных горизонтов, полученные при углублении скважины (см. рис. 2 и таблица 1); 2 – пробы из вендского водоносного комплекса (V_2kt_1 , мелкий знак – полевые работы до 2022 г., большой знак – полевые работы 2022 г., когда одновременно были получены параметры $\delta^{18}O$, δ^2H и $^{234}U^{238}U$); 3 – пробы из кембрийского (C_1lm) и кембро-ордивикского ($C_1-O_1+O_{2-3}$) водоносных горизонтов; 4 – вода из линз песчаников в вендском (V_2kt_2) и кембрийском ($C_1v_2v_3v_4$) водоупорах, вскрытых тоннелем метро (« C_2v_4) — центральная и « C_2v_4) и кембрийском (C_2v_4) и кембрийском (C_2v_4) водоупорах, вскрытых тоннелем метро (« C_2v_4) и кембрийском озеро; C_2v_4 граница кристаллического массива и платформs; C_2v_4 и комплексе, C_2v_4 водоносном комплексе, C_2v_4 водоносном комплексе, C_2v_4

- 1. Современные пресные (M < 0,4 г/л) грунтовые воды обнаружены во всех геологических подразделениях, если они залегают вблизи поверхности Земли. В этом случае вода имеет изотопный состав δ^{18} O от -9.60 до -12.0 % и δ^2 H от -74.7 до -88.0 %, в воде присутствует тритий в концентрациях от первых единиц до 10–12 ТЕ.
- 2. Молодые пресные (M = 0,3–0,8 г/л) подземные воды, видимо, с возрастом около или несколько выше 100 лет на участках, где вендские и четвертичные водоносные горизонты в речных палеоврезах уже перекрыты водоупорами. Эти воды имеют изотопный состав для δ^{18} O от -11.6 до -12.9 ‰ и для δ^{2} H от -85.0 до -91.0 ‰ при отсутствии трития.
- 3. Условно «древние» подземные воды (M=0,6-1,2 г/л), в которых отсутствует тритий, а изотопный состав оказывается легче $\delta^{18}O=-14.86$ % и $\delta^2H=-110.3$ %.

Сопоставление изотопного состава воды и растворенного урана (Рис. 6b), а также изотопного состава урана и изотопного состава углерода карбонатной системы (Рис. 6c), по-видимому, позволяет выяснить, что «древний» компонент подземных вод не является однородным, а включает две составляющих:

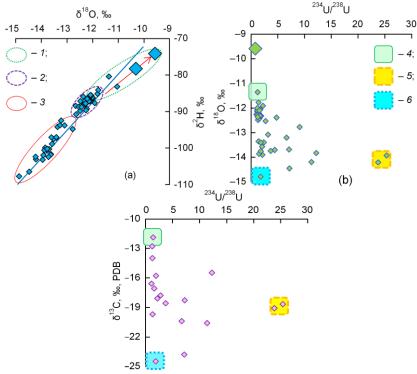


Рис. 6. Соотношение дейтерия и кислорода-18 (а), изотопный состав растворенного урана и кислорода-18 (б) и изотопный состав растворенного урана и углерода-13 карбонатной системы (в) в подземных и поверхностных водах Ленинградской области и Западной Карелии (работы 2022 г.): 1 — современные (присутствует тритий) подземные и поверхностные воды (прямая линия — LMWL; стрелка — тренд изменения изотопного состава воды при испарении, более крупные точки на всех диаграммах — пробы воды Ладожского озера); 2 — молодая составляющая пресной воды (возраст более 100 лет, судя по отсутствию или очень низким концентрациям трития); 3 — «древние» воды со значительным возрастом (тритий отсутствует), в некоторых случаях отмечается повышенная минерализация (наиболее легкие изотопные составы, вероятно, отражают влияние Балтийского ледникового озера возрастом 10,3—12,6 тыс. лет); 4 — конечный член смешения «современный+молодые подземные воды»; 5 — конечный член смешения «возрожденные» воды, образовавшиеся при таянии вечной мерзлоты; 6 — конечный член смешения «последниковые» воды, возможно, образовавшиеся в результате внедрения вод Балтийского ледникового озера в водоносные горизонты.

1) воды, имеющие значительные, в том числе, ураганные избытки урана-234 с отношениями вплоть до 234 U/ 238 U = 25.8 (по активностям, Рис. 6b,c) при изотопных составах воды от -13.9 до -14.2 ‰ для δ^{18} O и от -102,4 до -103.2 ‰ для δ^{2} H;

2) воды, с экстремально легкими изотопными составами вплоть до $\delta^{18}O = -14.86$ % и $\delta^{2}H = -110,3$ % и небольшими избытками урана-234 с отношением $^{234}U/^{238}U = 1.5-2.3$.

Первый тип «древних» вод, по-видимому, следует отнести к «возрожденным», сформировавшимся при таянии мерзлоты. «Возрожденные» воды имеют не самый легкий изотопный состав водорода, кислорода и углерода (Рис. 6b,c), поскольку они должны были поступить в подземную гидросферу до начала похолодания, чтобы впоследствии подвергнуться замерзанию.

Второй тип «древних» вод, содержащих наиболее изотопически легкий водород, кислород и углерод (Рис. 6b,c), по-видимому, позволяет отнести эту группу проб к «постгляциальным» талым водам, образовавшимся при таянии Скандинавского ледника. Инжекция «постгляциального» компонента с составом δ^{18} О от -15 до -22 ‰ [*Jiráková et al.*, 2011] в водоносные горизонты произошла вслествие существенного превышения уровня Балтийского ледникового озера над поверхностью земли в рассматриваемом районе.

Разделение рассмотренных компонентов (современные+молодые и два типа «древних» вод) может быть выполнено и по концентрациям сульфатов и магния (Рис. 7).

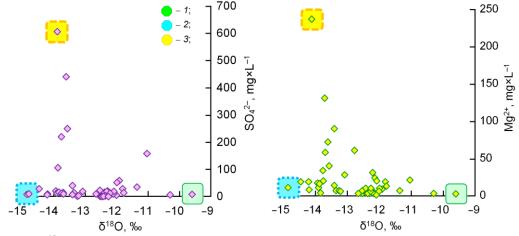


Рис. 7. Связь ¹⁸О с содержанием SO4 (слева) и Mg (справа) в подземных и поверхностных водах Ленинградской области и Западной Карелии и конечные члены смешения: 1 — современная и молодая вода; 2 — «постледниковая» составляющая — воды, поступившие в водоносные горизонты в конце ледникового периода или в самом начале голоценового потепления; 3 — «возрожденные» воды, образовавшиеся при таянии вечной мерзлоты в голоцене и поступившие в водоносные горизонты до последнего ледникового периода.

Высокие содержания сульфатов могут быть обусловлены окислительной обстановкой господствовавшей на изученной территории в ледниковый период, причиной возникновения которых являлось общее снижение базиса эрозии и иссушение климата. В результате в зоне аэрации оказывались сульфидные минералы, для которых установлено наличие окисленных оторочек [Φ илиппов, 2002]. Современное растворение таких частично окисленных минералов приводит в некоторых случаях к образованию специфических пресных вод с преобларанием железа в катионном составе [$Tokarev\ et\ al.$, 2015].

Заключение. Регион, выбранный для исследования исходя из анализа палеогеографических реконструкций и гидрогеологических условий, однозначно подтвердил предположение о решающем влиянии долговременного промерзания геологического разреза на появление избытков урана-234 в «возрожденных» подземных водах. Изотопные и химические характеристики воды, по-видимому, отражают влияние криогенной метаморфизации. Для исследуемого региона планируется выполнить радиоуглеродное датирование воды с целью получения возрастной модели.

Благодарности. Полевые работы, определение химического состава воды и изотопный анализ урана выполнены в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 20-77-10057 «Диагностика деградации многолетнемерзлых пород на базе изотопных трассеров (234 U/ 238 U, 18 O+ 2 H, 13 C+ 14 C). Анализ стабильных сотопов проводился в Центре рентгенодифракционных исследований Научного парка СПбГУ в рамках проекта ААААА19-119091190094-6.

ЛИТЕРАТУРА

Амантов, *А.В.*, *Амантова*, *М.Г.* Моделирование послеледникового развития района Ладожского озера и восточной части Финского залива // Региональная геология и металлогения. 2017. № 69. С. 5–14.

Виноград Н.А., Токарев И.В., Строганова Т.А. Особенности формирования подземных вод основных эксплуатируемых водоносных горизонтов Санкт-Петербурга и окрестностей по данным о химическом и изотопном составе // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. 2019. Т. 64. Вып. 4. С. 575–597. doi: 10.21638/spbu07.2019.405

Кузнецов Ю.В. Радиохронология океана. М.: Атомиздат, 1976. 279 с.

Поляков В.А. Изучение изменений гидрохимии и ресурсов подземных вод прибрежных водозаборов в Эстонии по изотопным данным // Тезисы Всесоюзной конференции по гидрогеологии. Звенигород. 1991, С. 60–62.

 $Tuxонов\ A.U$. Неравновесный уран в условиях активного водообмена и его использование в геологии и гидрогеологии. Чебоксары: Изд-во Л. А. Наумова, 2009. 458 с.

Токарев И.В. Неравновесный уран (238 U $^{-234}$ U $^{-230}$ Th) как индикатор глобальных климатических вариаций. Крупные водоемы // Учёные записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Серия «География. Геология». 2020. Т. 6 (72), № 3. С. 402–424.

Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 2002. 280 с.

Чалов П.И. Изотопное фракционирование природного урана. Фрунзе, «Илим». 1975, 204 с.

Чердынцев В.В. Уран-234. М., «Атомиздат». 1967, 238 с.

Amantov A., Fjeldskaar W. Geological-Geomorphological features of the Baltic Region and Adjacent Areas: imprint on glacial-postglacial development // Regional Geology and Metallogeny. 2013. № 53. P. 90–104.

Chebykin, E.P. Express mass spectrometric determination of elements and natural isotopes of uranium and thorium in sediments of Lake Baikal for their dating and deciphering of paleoclimate parameters (PhD thesis). Limnological Institute, Irkutsk, Russia. 2006.

Climate and climate-related issues for the safety assessment SR-Site. Svensk Kärnbränslehantering AB // Technical Report SKB TR-10-49. Stockholm. 2010. 323 p.

Ivanovich M., *Harmon R.S.* (Eds). Uranium-Series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences $// 2^{nd}$ Edn. Clarendon Press: Oxford, UK. 1992. 910 p.

Jiráková H., *Huneau F.*, *Celle-Jeanton H.*, et al. Insights into palaeorecharge conditions for European deep aquifers // Hydrogeology Journal. 2011. Vol. 19. P. 1545–1562. doi: 10.1007/s10040-011-0765-7

Mokrik R., Samalavičius V. Interpretation of the anomalous groundwater chemistry and ²³⁴U/²³⁸U activity ratio disequilibrium in the northern part of the Baltic Region // Lithuanian Journal of Physics. 2022. Vol. 62. Is. 1. P. 21–43. doi: 10.3952/physics.v62i1.4645

Raidla V., Parn J., Schloemer S., et al. Origin and formation of methane in groundwater of glacial origin from the Cambrian-Vendian aquifer system in Estonia // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2019. Vol. 251. P. 247–264. doi: 10.1016/j.gca.2019.02.029

Rybalko A.E., Subetto D.A., Belkina N.A., et al. Limnogenesis of large lakes in the North-West of the Russian Plain // Limnology and Freshwater Biology. 2022. Vol. 5. Is. 4. P. 1559–1561. doi: 10.31951/2658-3518-2022-A-4-1559

Tokarev I.V. Using isotope data (δ^2 H, δ^{18} O, 234 U/ 238 U) in studying the processes of permafrost degradation as a result of long-term climate variations // Journal of Mining Institute. 2008. Vol. 176. P. 191–195.

Tokarev I.V., *Borodulina G.S.*, *Blazhennikova I.V.*, et al. Isotope-geochemical data on ferruginous mineral waters: Conditions of formation of "Marcial Waters" resort, Karelia // Geochemistry International. 2015. Vol. 53. P. 83–86. doi: 10.1134/S0016702914110093

Tokarev I.V., Borodulina G.S., Subetto D., et al. Fingerprint of the geographic and climate evolution of the Baltic-White Sea region in the Late Pleistocene-Holocene in groundwater stable isotopes (²H, ¹⁸O) // Quaternary International. 2019. Vol. 524. P. 76–85. doi: 10.1016/j.quaint.2019.03.022

Tokarev I., Yakovlev E. Non-Equilibrium Uranium as an Indicator of Global Climate Variations – The World Ocean and Large Lakes // Water. 2021. Vol. 13. Is. 24, 3514. doi: 10.3390/w13243514

Tokarev I.V., *Zubkov A.A.*, *Rumynin V.G.*, et al. Origin of high ²³⁴U/²³⁸U ratio in post-permafrost aquifers. In: B.J. Merkel and A. Hasche-Berger (Eds.), Uranium in the Environment (Mining Impact and Consequences). Taylor & Francis, London. 2006, 847–856.

Tokarev I.V., Zubkov A.A., Rumynin V.G. et al. Assessment of the long-term safety of radioactive waste disposal: 1. Paleoreconstruction of groundwater formation conditions // Water Resources. 2009. Vol. 36. Is. 2. P. 206–213. doi: 10.1134/S0097807809020092

Yakovlev E., Tokarev I., Orlov A., Zykov S. Assessment of the radiation quality of groundwater with an increased uranium isotope ratio ²³⁴U/²³⁸U (Pre-Volga region, European Russia) // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2023. Vol. 332. P. 4963–4975. doi: 10.1007/s10967-023-09174-y

CLIMATIC CAUSES OF THE ORIGIN OF HURRICANE DISEQUILIBRIUM ²³⁴U/²³⁸U RATIO IN GROUNDWATER OF NORTHWEST RUSSIA

Tokarev I.V.¹, Yakovlev E.Yu.², Borodulina G.S.³

¹Researche Park of Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russia ²FRC KIA Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Institute of Ecology of the North, Arkhangelsk, Russia ³Institute of Water Problems of the North, Karelian Research Center of the RAS, Petrozavodsk, Russia

The north of the Leningrad region and the southwest of the Karelia, selected for the study based on the analysis of paleogeographic reconstructions and hydrogeological conditions, clearly confirmed the assumption about the decisive influence of long-term freezing of the geological section on the appearance of excess uranium-234 in the "revived" groundwater. The isotopic and chemical characteristics of the water, apparently, reflect the influence of cryogenic metamorphism.

Keywords: Leningrad region, Karelia, groundwater, uranium-234, deuterium, oxygen-18, climatic variations

REFERENCES:

Amantov, A.V., Amantova, M.G. Modeling of postglacial development of Lake Ladoga region and eastern part of the Gulf of Finland // Regional Geology and Metallogeny. 2017. № 69. P. 5–14.

Vinograd N.A., Tokarev I.V. and Stroganova T.A. Features of the groundwater formation of the main aquifers of St.Petersburg and suburbs on the data of chemical and isotope composition // Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences. 2019. Vol. 64. Is. 4. P. 575–597. doi: 10.21638/spbu07.2019.405

Kuznetsov Yu.V. Radiochronology of the Ocean. Moscow: Atomizdat, 1976. 279 p.

Polyakov V.A. Study of Changes in Hydrochemistry and Groundwater Resources of Coastal Water Intakes in Estonia Based on Isotope Data. Proceedings of the All-Union Conference on Hydrogeology. Zvenigorod. 1991. P. 60-62.

Tikhonov A.I. Nonequilibrium Uranium under Active Water Exchange Conditions and Its Use in Geology and Hydrogeology. Cheboksary: Publishing House of L.A. Naumov, 2009. 458 p.

Tokarev I.V. Nonequilibrium Uranium (238U–234U–230Th) as an Indicator of Global Climate Variations. Large water bodies // Scientific notes of the Crimean Federal University named after V.I. Vernadsky. Series "Geography. Geology". 2020. Vol. 6 (72). Is. 3. P. 402–424.

Filippov M.M. Shungite-bearing rocks of the Onega structure. Petrozavodsk: Karelian Research Center of the Russian Academy of Sciences. 2002. 280 p.

Chalov P.I. Isotopic fractionation of natural uranium. Frunze, "Ilim". 1975, 204 p.

Cherdyntsev V.V. Uranium-234. Moscow, "Atomizdat". 1967, 238 p.

Amantov A., Fjeldskaar W. Geological-Geomorphological features of the Baltic Region and Adjacent Areas: imprint on glacial-postglacial development // Regional Geology and Metallogeny. 2013. № 53. P. 90–104.

Chebykin, E.P. Express mass spectrometric determination of elements and natural isotopes of uranium and thorium in sediments of Lake Baikal for their dating and deciphering of paleoclimate parameters (PhD thesis). Limnological Institute, Irkutsk, Russia. 2006.

Climate and climate-related issues for the safety assessment SR-Site. Svensk Kärnbränslehantering AB // Technical Report SKB TR-10-49. Stockholm. 2010. 323 p.

Ivanovich M., Harmon R.S. (Eds). Uranium-Series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences // 2nd Edn. Clarendon Press: Oxford, UK. 1992. 910 p.

Jiráková H., Huneau F., Celle-Jeanton H., et al. Insights into palaeorecharge conditions for European deep aquifers // Hydrogeology Journal. 2011. Vol. 19. P. 1545–1562. doi: 10.1007/s10040-011-0765-7

Mokrik R., Samalavičius V. Interpretation of the anomalous groundwater chemistry and ²³⁴U/²³⁸U activity ratio disequilibrium in the northern part of the Baltic Region // Lithuanian Journal of Physics. 2022. Vol. 62. Is. 1. P. 21–43. doi: 10.3952/physics.v62i1.4645

Raidla V., Parn J., Schloemer S., et al. Origin and formation of methane in groundwater of glacial origin from the Cambrian-Vendian aquifer system in Estonia // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2019. Vol. 251. P. 247–264. doi: 10.1016/j.gca.2019.02.029

Rybalko A.E., Subetto D.A., Belkina N.A., et al. Limnogenesis of large lakes in the North-West of the Russian Plain // Limnology and Freshwater Biology. 2022. Vol. 5. Is. 4. P. 1559–1561. doi: 10.31951/2658-3518-2022-A-4-1559

Tokarev I.V. Using isotope data (δ^2 H, δ^{18} O, 234 U/ 238 U) in studying the processes of permafrost degradation as a result of long-term climate variations // Journal of Mining Institute. 2008. Vol. 176. P. 191–195.

Tokarev I.V., Borodulina G.S., Blazhennikova I.V., et al. Isotope-geochemical data on ferruginous mineral waters: Conditions of formation of "Marcial Waters" resort, Karelia // Geochemistry International. 2015. Vol. 53. P. 83–86. doi: 10.1134/S0016702914110093

Tokarev I.V., *Borodulina G.S.*, *Subetto D.*, et al. Fingerprint of the geographic and climate evolution of the Baltic-White Sea region in the Late Pleistocene-Holocene in groundwater stable isotopes (²H, ¹⁸O) // Quaternary International. 2019. Vol. 524. P. 76–85. doi: 10.1016/j.quaint.2019.03.022

Tokarev I., Yakovlev E. Non-Equilibrium Uranium as an Indicator of Global Climate Variations – The World Ocean and Large Lakes // Water. 2021. Vol. 13. Is. 24, 3514. doi: 10.3390/w13243514

Tokarev I.V., Zubkov A.A., Rumynin V.G., et al. Origin of high ²³⁴U/²³⁸U ratio in post-permafrost aquifers. In: B.J. Merkel and A. Hasche-Berger (Eds.), Uranium in the Environment (Mining Impact and Consequences). Taylor & Francis, London. 2006, 847–856.

Tokarev I.V., Zubkov A.A., Rumynin V.G. et al. Assessment of the long-term safety of radioactive waste disposal: 1. Paleoreconstruction of groundwater formation conditions // Water Resources. 2009. Vol. 36. Is. 2. P. 206–213. doi: 10.1134/S0097807809020092

Yakovlev E., Tokarev I., Orlov A., Zykov S. Assessment of the radiation quality of groundwater with an increased uranium isotope ratio ²³⁴U/²³⁸U (Pre-Volga region, European Russia) // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2023. Vol. 332. P. 4963–4975. doi: 10.1007/s10967-023-09174-v