

УДК 663.64

Стабильные изотопы в минеральных водах

Е. М. Севостьянова,

канд. биол. наук;

Е. В. Хорошева;

А. А. Шилкин

*ВНИИ пивоваренной, безалкогольной
и винодельческой промышленности*

Сейчас известно, что природная вода представляет собой еще более неоднородное вещество по своему изотопному составу, чем представлялось ученым в начале XX в. Помимо молекул легкой (протиевой) воды — H_2^{16}O , состоящих из двух атомов водорода (протия) и одного атома кислорода-16, и молекул тяжелой воды в природной воде присутствуют еще 7 устойчивых (состоящих только из стабильных атомов) изотопных модификаций воды. Суммарное количество тяжелых изотопов в природной воде составляет примерно 0,272 %.

Молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Водород имеет два стабильных изотопа — протий (H) — ^1H и дейтерий (D) — ^2H . У кислорода три устойчивых изотопа: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O .

В природных водах встречаются также короткоживущие радиогенные изотопы. У водорода их два: ^3H (третий) с периодом полураспада 12,26 года и весьма неустойчивый ^4H . Четыре короткоживущих изотопа кислорода обладают следующими периодами полураспада: ^{14}O — 74 с, ^{15}O — 2,1 мин, ^{19}O — 29 с и ^{20}O — менее 10 мин.

Относительно хорошо изученными являются тяжелые изотопы — дейтерий D и ^{18}O , которые несут в себе информацию о молекуле воды и отражают ее геологическую историю вследствие процессов фракционирования (разделения) изотопов. Последнее обуславливается многими физическими

и физико-химическими процессами: испарением, конденсацией воды, растворением и осаждением вещества, взаимодействием в системе вода—порода—газ—органическое вещество [1–3].

Фракционирование изотопов водорода и кислорода происходит главным образом при фазовых переходах в процессе круговорота воды в природе.

Для характеристики изотопного состава воды используют помимо общепринятого Венского стандарта SMOW — стандарт среднеокеанической воды, который отвечает абсолютному содержанию дейтерия — 0,01985 ‰ и тяжелого кислорода — 0,1985 ‰, еще стандарт воды из гренландского льда и стандарт воды из антарктического льда.

Концентрации дейтерия и тяжелого кислорода измеряются в виде отклонения от стандарта, приравненного к нулю, и оцениваются как отношение (δ) в ‰ (промилле). Положительные значения δD и $\delta^{18}\text{O}$ показывают «утяжеление», а отрицательные — «облегчение» конкретной воды по отношению к стандарту.

Содержание дейтерия в различных природных водах изменяется от 90 ppm (вода из антарктического льда — самая легкая природная вода) до 180 ppm — вода в газовых пластах и закрытых водоемах Сахары [3].

Изучение изотопного состава снега, льда, фирна, инея, дождя, воды горных рек и озер показало, что содержание тяжелых изотопов

в метеорных водах ниже, чем в океанических и морских, тогда как воды, подвергшиеся испарению, имеют тенденцию к повышению концентрации тяжелых изотопов. Таким образом, уже первые экспериментальные исследования позволили установить, что разделение изотопов в процессе формирования атмосферных осадков характеризуется направленностью и имеет связь с климатическими характеристиками [1–7].

Изотопный состав подземных вод также в значительной степени зависит от атмосферных осадков, но эта зависимость носит более сложный характер [5–7].

Ближе всего к атмосферным осадкам по изотопному составу воды зоны активного водообмена, для которых наблюдаются определенные широтная и высотная зональности, связанные с изменением среднегодовых температур. Разные генетические типы воды значительно отличаются по изотопному составу. Поэтому количественные определения δD и $\delta^{18}O$ позволяют различать первоисточники подземной воды (инфильтрационные, седиментационные, ювенильные и т. д.) и оценивать долю каждого генетического типа в изучаемой смеси.

Ведущими процессами при формировании изотопного состава поверхностных вод служат испарение, конденсация и смешение, для подземных — это смешение и изотопно-обменные процессы.

Целью изотопно-геохимических исследований подземных вод зоны замедленного и весьма замедленного водообмена, так же как и вод зоны активного водообмена, является главным образом установле-

ние условий формирования, происхождения и динамики водообмена. Прикладная сторона вопроса связывается с выяснением возможностей использования изотопных показателей для решения различных практических задач, в том числе и их идентификации.

Изотопный состав минеральных вод является комплексным и наиболее достоверным показателем места происхождения воды, поскольку формируется в зависимости от большого числа факторов: места образования дождевых облаков, удаленности от водной поверхности, климатических условий, географического положения местности и др.

За рубежом для выявления фальсификатов пищевых продуктов применяют методы анализа стабильных изотопов легких элементов водорода ($^2H/^1H$), углерода ($^{13}C/^{12}C$), кислорода ($^{18}O/^{16}O$), азота ($^{15}N/^{14}N$) и серы ($^{34}S/^{32}S$). В нашей стране метод также стал активно применяться как для определения экзогенной воды в винах, выяснения географического источника сырья, так и для уточнения его происхождения (натуральное или полученное в результате химического, биотехнологического или биохимического синтеза) [8–10].

Таким образом, изучение изотопного состава минеральных вод различных месторождений является актуальным для установления идентификационных показателей их подлинности и места происхождения.

Для экспериментальных исследований были выбраны воды минеральные (столовые и лечебно-столовые) из 31 подземной скважины, расположенной в 12 субъектах Российской

Федерации (табл. 1). Исследования проводились как на готовой продукции, закупленной в торговой сети, так и на образцах минеральной воды, отобранной непосредственно из скважин. Для решения поставленных задач была проведена оценка изотопного состава выбранных минеральных вод и исследованы их физико-химические характеристики (макро- и микрокомпонентный состав).

Исследование стабильных изотопов проводилось на изотопном масс-спектрометре, физико-химический анализ минеральных вод выполнялся в соответствии с существующими методами и средствами анализа.

Содержание дейтерия и кислорода-18 измеряли на изотопном масс-спектрометре фирмы Thermo Fisher Scientific (Bremen) GmbH модель Delta V Advantage с полностью автоматизированными линиями пробоподготовки онлайн для работы в течение 24 ч в сутки.

Все исследованные образцы были разбиты по группам и территориальному признаку. В группе столовых вод исследовано 6 образцов минеральных вод с минерализацией 0,2–0,9 г/дм³ из различных регионов России. Анализ полученных данных показал, что содержание стабильных изотопов изменяется в широких пределах: δD от –56,1 до –83,5 ‰ и $\delta^{18}O$ от –9,6 до –13,0 ‰. В группе лечебно-столовых вод исследован 31 образец минеральной лечебно-столовой воды с минерализацией 0,6–14,0 г/л.

Результаты исследований изотопного состава лечебно-столовых вод представлены в табл. 2 и 3.

Анализ проведен как на образцах готовой продукции, так и на исходной воде из скважин. Установлено, что пробы минеральной воды, выведенной родниками № 2277 и № 12 Красноуловского месторождения минеральных вод, имели практически одинаковый изотопный состав: δD –89,4 и –88,9 ‰, $\delta^{18}O$ от –13,2 до –13,1 ‰. Исследования были проведены на готовой продукции, разлитой в декабре 2012 г. Анализ солевого состава показал, что исследованные пробы воды относятся к разным группам вод: Красноуловская целебная 2 (родник № 2277) — сульфатная магниевая-кальциевая, Красноуловская целебная (родник № 12) — сульфатная кальциевая.

Таблица 1

Местонахождение скважин	Количество скважин	Количество проб
Белгородская обл.	1	1
Вологодская обл.	2	3
Липецкая обл.	1	2
Краснодарский край	2	2
Ставропольский край	14	18
Пензенская обл.	2	2
КБР	1	1
КЧР	2	2
Республика Чечня	1	1
Республика Коми	2	2
Республика Башкортостан	2	2
Республика Чувашия	1	1
Итого	31	37

Таблица 2

Скважина, месторождение	δD , ‰, среднее значение	$\delta^{18}O$, ‰, среднее значение
Скв. № 3218, Вологодская область	-85,98	-12,74
Родник № 2277, Республика Башкортостан	-89,37	-13,25
Скв. № 518, г. Чебоксары	-96,31	-13,55
Родник № 12, Республика Башкортостан	-88,89	-13,14
Скв. № 9/04, Липецкая область	-61,95	-10,23
Скв. № 1, Серноводское месторождение, Республика Чечня	-52,89	-9,50
Скв. № 7/93, Республика Коми, г. Сыктывкар	-95,27	-13,92
Скв. № 2/99, г. Пенза	-88,01	-13,39
Скв. № 3-03-бис, КЧР, п. Архыз	-64,62	-10,19
Скв. № 48-Э, Пластунское месторождение	-81,48	-12,78
Скв. № 48-Э, Пластунское месторождение, скв. № 6, Чвижепсинское месторождение	-75,40	-11,76
Скв. № 7/93 и 6-М, Республика Коми, г. Сыктывкар	-90,39	-13,96

Таблица 3

Скважина, месторождение	δD , ‰, среднее значение	$\delta^{18}O$, ‰, среднее значение
Скв. № 69-БИС, Железноводское месторождение	-59,82	-10,32
Скв. № 26-Н, Нагутское месторождение	-72,78	-11,4
Скв. № 36-бис, Эссентукское месторождение	-67,40	-9,88
Скв. № 46, Эссентукское месторождение, Новоблагодарненский участок	-68,91	-10,11
Скв. № 47, Нагутское месторождение	-69,24	-9,80
Скв. № 49-Э, Эссентукское месторождение, Новоблагодарненский участок	-65,35	-10,10
Скв. № 66 и 2-Б, Бештаугорское месторождение	-62,18	-9,23
Скв. № 70, Эссентукское месторождение, Горный участок	-66,15	-10,27
Скв. № 71, Эссентукское месторождение, Западнобыкогорский участок	-63,43	-9,80
Скв. № 73, Эссентукское месторождение	-60,63	-9,84
Скв. № 75-бис, Эссентукское месторождение, Бугунтинский участок	-71,25	-11,4
Скв. № 9, Эссентукское месторождение, Бугунтинский участок	-89,02	-13,65

Исследования изотопного состава образца минеральной воды Пластунского месторождения (скважина № 48-Э) показали, что содержание в ней дейтерия по δD составляло $-81,5$ ‰ и кислорода-18 по $\delta^{18}O$ $-12,8$ ‰. При смешении минеральных вод Пластунского месторождения (скважина № 48-Э) и Чвижепсинского месторождения (скважина № 6) наблюдается некоторое утяжеление изотопного состава полученной минеральной воды (содержание дейтерия по δD составляло $-75,4$ ‰ и кислорода-18 по $\delta^{18}O$ $-11,8$ ‰, что согласуется с литературными данными об усреднении изотопного состава при смешивании минеральных вод различных месторождений.

В результате проведенной работы получены экспериментальные данные по изотопному составу вод 31 скважины различных месторождений.

Результаты исследования изотопного состава минеральных вод Эссентукского месторождения пред-

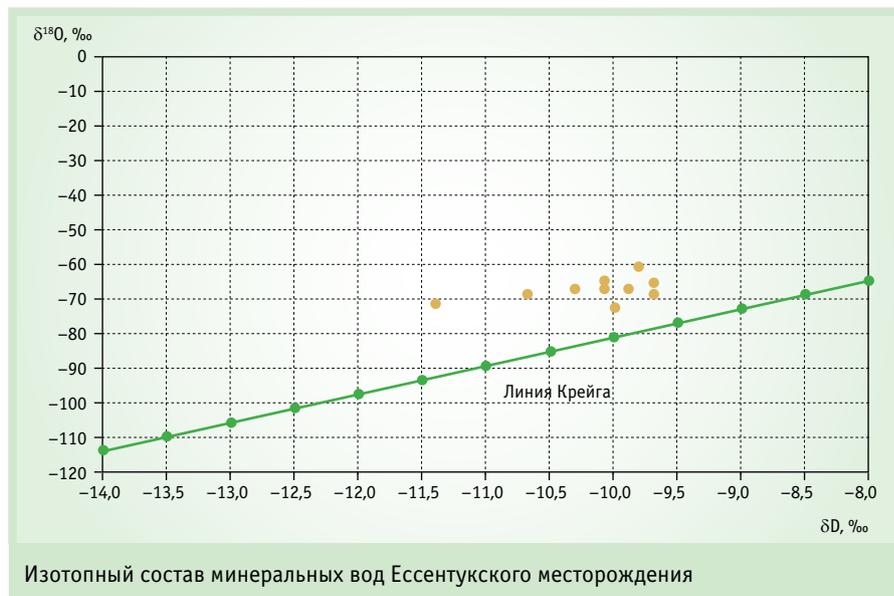
ставлены в графическом виде (рисунок) относительно линии Крейга.

Формирование изотопного состава подземных вод представляет собой сложный процесс, протекающий в конкретных природных условиях в течение геологического времени, поэтому определение генезиса природных вод по содержанию стабильных изотопов водорода и кислорода в каждом конкретном случае требует отдельного рассмотрения условий формирования изотопного состава. Изотопный состав минеральных вод является комплексным и наиболее достоверным показателем места происхождения воды, поскольку формируется в зависимости от большого числа факторов: места образования дождевых облаков, удаленности от водной поверхности и др.

Знание изотопного состава природных (подземных, поверхностных, атмосферных) вод помогает провести анализ условий их формирования, является актуальным для установления идентификационных показателей подлинности вод и их места происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ветштейн, В. Е.* Изотопы кислорода и водорода природных вод СССР / В. Е. Ветштейн. — Ленинград: Недра, 1982. — 216 с.
2. *Шварцев, С. Л.* Общая гидрогеология: учебник для вузов / С. Л. Шварцев. — М.: Недра, 1996. — 423 с.
3. *Ферронский, В. И.* Изотопия гидросферы / В. И. Ферронский, В. А. Поляков. — М.: Наука, 1983. — 280 с.



4. *Есиков, А. Д.* Изотопная гидрогеология геотермальных систем / А. Д. Есиков. — М.: Наука, 1989. — 208 с.
5. *Селецкий, Ю. Б.* Изотопные исследования / Ю. Б. Селецкий, В. А. Поляков // Разведка месторождений минеральных подземных вод. — М.: Недра, 1990. — С. 99–110.
6. *Соколовский, Л. Г.* Изотопные исследования в гидрогеологии на территории России и ближнего зарубежья. Обзор II / Л. Г. Соколовский. — М.: АОЗТ «Геоинформмарк», 1996. — 51 с.
7. *Craig, H.* Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters / H. Craig. — Science, 1961. — V. 133. — P. 1833–1834.
8. *Масс-спектрометрический анализ отношений распространенностей изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в виноградных растениях и вине в зависимости от климатических факторов* (Краснодарский край и Ростовская область, Россия) / А. М. Зякун [и др.] // Масс-спектрометрия. — 2012. — Т. 9. — № 1. — С. 16–22.
9. *Определение экзогенной воды в винах методом изотопной масс-спектрометрии* / Л. А. Оганесянц [и др.] // Виноделие и виноградарство. — 2013. — № 5. — С. 19–21.
10. *Безалкогольные напитки с использованием натуральных компонентов и легкой воды* / Е. М. Севостьянова [и др.] // Пиво и напитки. — 2013. — № 2. — С. 10–12.

Стабильные изотопы в минеральных водах

Ключевые слова

дейтерий; кислород; линия Крейга; минеральная вода; стабильные изотопы.

Реферат

Природная вода представляет собой неоднородное по своему изотопному составу вещество. Помимо молекул легкой (протиевой) воды в природной воде присутствуют еще 7 устойчивых изотопных модификаций воды. Водород имеет два стабильных изотопа — протий и дейтерий, кислород — три устойчивых изотопа: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O .

Относительно хорошо изученными являются тяжелые изотопы — дейтерий D и ^{18}O , которые несут в себе информацию о молекуле воды и отражают ее геологическую историю. Содержание дейтерия в различных природных водах изменяется от 90 ppm (вода из антарктического льда — самая легкая природная вода) до 180 ppm — вода в газовых пластах и закрытых водоемах Сахары.

Изучение изотопного состава осадков, воды горных рек и озер показало, что содержание тяжелых изотопов в них ниже, чем в океанических и морских водах. Экспериментальные исследования позволили установить, что разделение изотопов в процессе формирования атмосферных осадков характеризуется направленностью и имеет связь с климатическими характеристиками. Изотопный состав подземных вод также в значительной степени зависит от атмосферных осадков, но эта зависимость носит более сложный характер.

Разные генетические типы воды значительно отличаются по изотопному составу. Поэтому количественные определения δD и $\delta^{18}\text{O}$ позволяют различать первоисточники подземной воды и оценивать долю каждого генетического типа в изучаемой смеси.

Изотопный состав минеральных вод является комплексным и наиболее достоверным показателем места происхождения воды, поскольку формируется в зависимости от большого числа факторов: места образования дождевых облаков, удаленности от водной поверхности, климатических условий, географического положения местности и др.

В экспериментальных исследованиях была проведена оценка изотопного состава 37 минеральных вод и исследованы их физико-химические характеристики (макро- и микрокомпонентный состав). Все исследованные образцы были разбиты по группам и территориальному признаку. В группе столовых вод исследовано 6 образцов минеральных вод, в группе лечебно-столовых вод — 31 образец воды из различных регионов России. В результате проведенной работы получены экспериментальные данные по изотопному составу исследованных вод.

Авторы

Севостьянова Елена Михайловна, канд. биол. наук;
Хорошева Елена Владимировна;
Шилкин Алексей Александрович
 ВНИИ пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности, 119021, Москва, ул. Росолимо, д. 7, waterlena@list.ru

Stable Isotopes in Mineral Waters

Key words

deuterium; oxygen; line Craig; mineral water; stable isotopes.

Abstract

Natural water is a non-homogeneous material whose isotopic composition. In natural water contains 7 more stable isotopic modifications of water. Hydrogen has two stable isotopes — protium and deuterium, oxygen, three stable isotopes: ^{16}O , ^{17}O and ^{18}O .

Relatively well studied are the heavy isotopes — deuterium D and ^{18}O , which carry information about the water molecule and reflect its geological history. Deuterium content in a variety of natural waters varies from 90 ppm (water from the Antarctic ice — the easiest natural water) to 180 ppm — water in gas reservoirs and closed waters of the Sahara.

The study of the isotopic composition of precipitation, water mountain rivers and lakes showed that the content of heavy isotopes in them has a lower value than in the ocean and marine waters. Experimental studies have established that the separation of isotopes in the formation of precipitation is directional and has a connection with the climatic characteristics. The isotopic composition of groundwater is also largely dependent on rainfall, but this dependence is more complicated.

Different genetic types of water are significantly different isotopic composition. Therefore, quantitative determination of δD and $\delta^{18}\text{O}$ allow to distinguish primary sources of underground water and estimate the proportion of each type in the study of the genetic mix.

The isotopic composition of mineral waters is complex and the most reliable indicator of the place of origin of water, because it is formed, depending on many factors: the place of formation of rain clouds, the distance from the water surface, climatic conditions, geographical location and other areas.

In experimental studies have evaluated the isotopic composition of 37 mineral waters and investigated their physicochemical characteristics (macro- and micro component composition). All samples studied were divided into groups and territorial basis. In the group studied 6 tablespoons water samples of mineral water, a group of medical-table water — 31 samples of water from different regions of Russia. As a result of this work, experimental data on the isotopic composition of water studied waters.

Authors

Sevostianova Elena Mihailovna, Candidate of Biological Science;
Horosheva Elena Vladimirovna;
Shilkin Alexey Alexandrovich
 All-Russian Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industries, 7 Rossolimo St., Moscow, 119021, Russia, waterlena@list.ru