

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Геологический институт СО РАН
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Бурятский государственный университет»

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Материалы четвертой Всероссийской научной конференции
с международным участием
(17–20 августа 2020 г, г. Улан-Удэ)

Ответственный редактор
д. г.-м. н. *А. М. Плюснин*

Улан-Удэ
Изд-во БНЦ СО РАН
2020

Редакционная коллегия:

Члены редколлегии: д.г.-м.н. С.В. Алексеев, д.г.-м.н. С.В. Борзенко, д.г.-м.н. С.Б. Бортникова, д.г.-м.н. Н.В. Гусева, к.г.-м.н. Е.В. Кислов, д.г.-м.н. В.В. Кулаков, д.г.-м.н. В.Ю. Лаврушин, д.г.-м.н. О.Е. Лепокурова, к.г.-м.н. Д.А. Новиков, к.г.н. Е.Г. Перязева, к.г.-м.н. Н.С. Трифонов, к.г.-м.н. А.В. Украинцев, д.г.-м.н. Н.А. Харитоновна, д.г.-м.н. А.А. Цыганков, к.г.-м.н. Г.А. Челноков, к.г.н. М.К. Чернявский

Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы четвертой Всерос. конф. с международ. участием (17–20 августа 2020 г., г. Улан-Удэ) / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт СО РАН, Томский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Бурятский государственный университет; [отв. ред.: д.г.-м.н. А.М. Плюснин]. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. – 390 с.

ISBN 978-5-7925-0584-1

В сборнике представлены доклады участников конференции, в которых отражены результаты исследования по широкому спектру фундаментальных и прикладных проблем эволюции систем «вода – порода – газ – живое вещество» в природных и техногенных обстановках. Значительное количество работ посвящено изотопным исследованиям. Существенное внимание уделено экспериментальному и численному моделированию процессов, протекающих в рассматриваемых системах, термодинамике этих процессов. В работе конференции приняли участие ведущие российские исследователи, что представляет интерес для широкого круга специалистов в области геологии, гидрогеологии, гидрологии, гидрогеохимии, а также преподавателей и студентов.

УДК 55
ББК 26

ISBN 978-5-7925-0584-1

© Министерство науки и высшего образования РФ, 2020
© Геологический институт СО РАН, 2020
© Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, 2020
© Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, 2020
© Бурятский государственный университет, 2020
© Кол. авторов, 2020
© Изд-во БНЦ СО РАН, 2020

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Geological institute SB RAS
Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS
Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS
Banzarov Buryat State University

WATER-ROCK INTERACTION: GEOLOGICAL EVOLUTION

Proceedings Of The Fourth all-Russian Scientific Conference
With International Participation
(17–20 August 2020, Ulan-Ude)

Executive editor: D. Sc. A. M. *Plyusnin*

Ulan-Ude
BSC SB RAS Publisher
2020

Editorial board:

Members of the editorial board: D.Sc. S.V. Alexeev, D.Sc. S.V. Borzenko, D.Sc. S.B. Bortnikova, D.Sc. N.V. Guseva, Ph.D. E.V. Kislov, D.Sc. V.V. Kulakov, D.Sc. V.Yu. Lavrushin, D.Sc. O.E. Lepokurova, Ph.D. D.A. Novikov, Ph.D. E.G. Peryazeva, Ph.D. N.S. Trifonov, Ph.D. A.V. Ukraintsev, D.Sc. N.A. Kharitonova, D.Sc. A.A. Tsygankov, Ph.D. G.A. Chelnokov, Ph.D. M.K. Chernyavskii

Water-Rock Interaction: Geological Evolution: Proceedings Of The Fourth all-Russian Scientific Conference With International Participation, Ulan-Ude, 17 – 20 August 2020 / Federal State Budgetary Institution of Science Geological institute SB RAS, Tomsk Division of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the RAS, Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology of the Siberian Branch of the RAS, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Banzarov Buryat State University [executive editor: D.Sc. A.M. Plyusnin] – Ulan-Ude: BSC SB RAS Publisher. – 390 p.

The proceedings contain reports of conference participants, which present the results of studies on a wide range of fundamental and applied problems of the evolution of "water-rock-gas-organic matter" systems in natural and technogenic environments. A significant amount of works is devoted to isotopic studies. Considerable attention is paid to experimental and numerical modeling of the processes occurring in the systems under consideration, and to the thermodynamics of these processes. Proceedings of this conference, where some of the leading Russian researchers have participated, are of interest to a wide range of experts in the field of geology, hydrogeology, hydrology, hydrogeochemistry, as well as for academic instructors and students.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Идея проведения Всероссийской конференции по направлению взаимодействия воды с горными породами на регулярной основе принадлежит выдающемуся ученому, доктору геолого-минералогических наук, профессору Степану Львовичу Шварцеву. Формулируя название конференции и тематику обсуждаемых на ней тем, он главный, определяющий смысл и оригинальность этого мероприятия передавал словом «Эволюция». Это слово имело большое значение для С.Л. Шварцев, так как он длительное время собирал и анализировал факты, писал статьи, в которых доказывал, что эволюция, т.е. способность к усложнению систем под действием сил внутреннего взаимодействия составляющих ее элементов, характерна не только для живых организмов, но и для всей костной материи. До этого научная общественность считала, что геологическая эволюция не имеет внутренних механизмов, а определяется только внешними факторами. Среди них назывались снижение интенсивности мантийного теплового потока, увеличение массы континентальной земной коры, нарастание интенсивности окислительных процессов, изменение состава атмосферы, возрастание роли живой материи и др. (Яншин, 1993). Но такая механическая эволюция ничего общего не имеет с биологической эволюцией, которая определяется внутренними факторами и поэтому философской наукой не признается как «Эволюция». Заслугой Степана Львовича является то, что он в своих работах (Шварцев, 2012; 2014; 2017; 2019) показал, что геологические образования, так же как и живые организмы, эволюционируют под воздействием внутренних факторов. Главным двигателем в эволюции геологических образований, по представлениям С.Л. Шварцева, выступает вода. Им впервые в геологической науке выявлен механизм внутренней эволюции в неживой материи, который не зависит от каких-либо внешних факторов. В работах, опубликованных в последние годы жизни, показано, что система вода-порода относится к типу диссипативных, т.е. развивается вдали от равновесия, является, нелинейной, необратимой и всегда способна в соответствии с законами термодинамики непрерывно формировать принципиально новые минеральные соединения, совершенно непохожие на исходные и более сложные. Введенное им понятие «равновесно-неравновесного» состояния системы вода-алюмосиликаты, предполагает непрерывное растворение одних минералов и образование других. Состав образующихся вторичных минералов меняется в зависимости от изменения состава воды, который меняется во времени, обуславливает смену одного гидрогенно-минерального комплекса другим. Эта система способна к длительной геологической эволюции. С течением времени число вторичных минералов и геохимических типов воды непрерывно растет, обеспечивая добавочное усложнение и ускорение эволюции системы.

По его представлениям новый этап эволюции начался с появлением фотосинтеза, обеспечившего образование органических веществ. Если раньше H_2O и CO_2 создавали только гидрогенно-минеральные комплексы, то фотосинтез положил начало образованию углеводов и O_2 . Степан Львович предполагает, что фотосинтез, когда еще не было растений, протекал в порах глин, где свободная энергия воды значительно выше, чем у объемной воды и ее хватало на проведение фотосинтеза. Если это так, то получен ответ на вопрос, почему фотосинтез начался только через 2 млрд лет, а не сразу после образования планеты: потому что на планете ранее не было в достаточном количестве глин, а значит, и воды с высокой энергией. Постепенно в результате фотосинтеза произошла трансформация геохимических сред созданных эволюцией системы вода-порода-газ. В водном растворе появились органические соединения и кислород. Происходило усложнение раствора и образование органических и органо-минеральных соединений. Разнообразие химического состава вод сложившееся до начала фотосинтеза послужило основанием для возникновения

изначально разных органических соединений. На этом этапе повторяется ситуация, которая складывалась при взаимодействии воды с алюмосиликатами: вода неравновесна с поступающими в нее простыми углеводородами и кислородом, но равновесна с образующимися сложными органическими веществами. Новые органические соединения возникают не только из растворенных химических элементов, но и из самих молекул воды и их производных. Причем доля воды в формируемых органических соединениях значительно больше, чем в минеральных, и она в большей мере влияет на их строение и структуру. В органических веществах вода находится в двух состояниях – свободном (вода в объеме) и связанном (в разных формах с конкретными молекулами или входит в состав молекул органических веществ). Конфигурация пустот в кристаллической решетке воды способна меняться в зависимости от строения молекул возникающего органического соединения. В результате структура воды определяет пространственную структуру макромолекул органических веществ и организует их взаимодействие. Таким образом, в конечном итоге образовались простейшие организмы.

Возникновение ранних растений было возможным только в водном растворе, который содержал элементы, заимствованные из горных пород и атмосферы. Эти элементы химически взаимодействовали с простыми углеводами и формировали разные виды растений, устойчивых в конкретных геохимических средах. Отмершие части растительности попадают в раствор и трансформируют химический состав воды участвующей в круговороте. Рост сложности приводит к порядку, самоорганизации, формированию диссипативных структур, которые в ходе своего образования аккумулируют энергию, уменьшают энтропию и способны к прогрессивной эволюции.

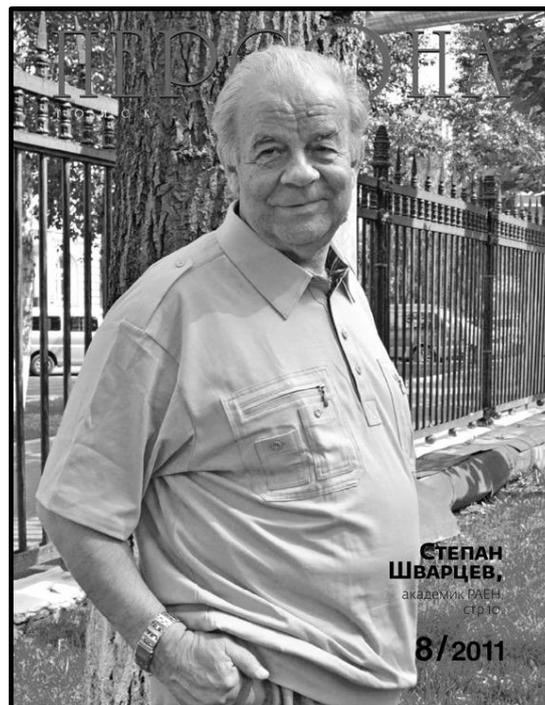
По мнению С.Л. Шварцева во всех главных системах планеты – минеральной, растительной и животной – действуют одни и те же принципы эволюции и усложнения, обусловленные одними и теми же причинами и механизмами. Основным созидательным и связующим компонентом этих систем выступает вода. В условиях внутренне противоречивого равновесно-неравновесного состояния вода непрерывно растворяет простые соединения – минеральные, органические, органоминеральные и др., с которыми она неравновесна, и синтезирует принципиально новые соединения, равновесные со средой.

*ответственный редактор сборника
д.г.-м.н. А.М. Плюснин*

С.Л. ШВАРЦЕВ: «БЛАГОДАРЯ ВОДЕ МОЯ ЖИЗНЬ ИМЕЕТ СМЫСЛ»
14.09.1936–27.06.2018

Два года назад мы потеряли нашего учителя – заслуженного деятеля науки РФ, Лауреата Государственной премии СССР, главу Сибирской гидрогеохимической школы, ученого с мировым именем в области гидрогеохимии, создателя нового научного направления по геологической эволюции системы вода-порода и т.д. регалии можно перечислять долго. Степан Львович всегда очень любил жизнь, отличался хорошим здоровьем, уверял, что обязательно долго проживет. Потому его смерть была неожиданная для всех нас.

Четыре года назад, готовя материал по биографии Шварцева к его 80-летию, было принято решение назвать статью «Жизнь в равновесно-неравновесном состоянии» [1]. Собственная терминология юбиляра хорошо применима и к его жизненным принципам: не бояться создавать новое вопреки существующим и устоявшимся представлениям, нестандартно смотреть на традиционные представления и получать оригинальные и простые ответы в запутанных вопросах. Степана Львовича отличала жизненная целеустремленность, настойчивое желание работать и творить, несмотря на препятствия, а скорее всего и благодаря им. После его смерти в августе 2018 некоторый материал также был доложен на III конференции в г. Чита. Краткие выжимки этого доклада мы и представим здесь.



СТАНОВЛЕНИЕ УЧЕНОГО

Степан Львович родился 14 сентября 1936 года в Литве (д. Виги). Шварцевы переехали туда еще в XIX веке, спасаясь от гонений, которым подвергались старообрядцы во многих губерниях российской империи. Здесь их и застала немецкая оккупация в июне 1941. Не успев оправиться от войны, в 1951 г. Шварцевых отправляют в ссылку в Сибирь – с.Парабель Томской области. Многодетной (11 детей) семье пришлось не просто в новых условиях, в итоге младших детей отправили в детский дом, старших, включая Степана, – в интернат. Однако именно в интернате его настроили на поступление в университет. Несмотря на нежелания родителей (старший сын, кормилец), в 1955 году Степан Львович поступает в Томский политехнический институт. Считал чудом, что его ссыльного приняли, возможно по ошибке.

В науку потянуло с 1-го курса, но лишь на 3-м первым учителем стал Павел Афанасьевич Удодов – один из основателей гидрогеохимического метода поиска МПИ. Под его руководством побывал в экспедициях в Забайкалье, в Норильске, успешно защитил с отличием диплом по специальности «Гидрогеология и инженерная геология» в 1960 г., а затем в июне 1964 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему: «Формирование химического состава подземных вод в районах сульфидных месторождений в условиях развития многолетнемерзлых пород». В работе впервые в мировой практике была разработана теория и методика применения гидрогеохимического метода поисков месторождений рудных полезных ископаемых в условиях криолитозоны. При этом он доказал, что физико-химические процессы протекают и в мерзлых породах, которые ранее считались зоной химического покоя. Кроме того, параллельно он начал исследовать крепкие рассолы Тунгусского бассейна. По полученным материалам уже в то время решил спорную

проблему высоких содержаний Ca, Sr, Ba и других элементов в этих уникальных образованиях, предложил общую схему их формирования.

Далее область интересов Шварцева С.Л. меняется в противоположную сторону от криолитозоны. В 1966 г. он командирован для работы в Гвинею в качестве преподавателя в Конакрийском политехническом институте, где работал в течение 2-х лет, читая лекции на французском языке и параллельно изучая латериты. Этот опыт, а также продолженные после возвращения домой работы по геохимии подземных вод Колывань-Томской зоны, Алтай, Кузбасса, Кураминского хребта (Узбекистан) и др. районов, позволили ему обобщить данные по геохимии вод зоны гипергенеза всего мира, сгруппировать по ландшафтным зонам, и подготовить докторскую диссертацию. Первая попытка защиты в МГРИ была неудачной. По признанию самого Степана Львовича: «...вел себя достаточно самоуверенно, чем и не понравился...»

В 1979 г. в МГУ он успешно защищает докторскую диссертацию на тему: «Формирование химического состава подземных вод зоны гипергенеза», на основе которой в свет выходит монография «Гидрогеохимия зоны гипергенеза», которая выдержала уже два издания [2]. В этой работе с новых позиций рассмотрены многие вопросы геохимии подземных вод, геохимии процессов выветривания и формирования латеритов, впервые в мировой практике рассчитаны кларки 50 элементов для пресных подземных вод, определен подземный химический вынос для основных ландшафтных зон земного шара.

Кроме того, С.Л. Шварцев - один из организаторов и авторов опубликованной в 1980-1984 гг. 6-томной монографии "Основы гидрогеологии" [3], удостоенной в 1986 г. Государственной премии СССР. Эти исследования посвящены геологической деятельности подземных вод, геологическому круговороту воды в земной коре, ее равновесию с горными породами, гидрогеохимии осадочных бассейнов, геохимическому циклу воды, обеспечению населения Сибири водой высокого качества, рациональному использованию, геохимии речных вод, поискам полезных ископаемых гидрогеохимическим методом, охране геологической среды.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ СИСТЕМЫ ВОДА–ПОРОДА

В последние годы Степан Львович сформулировал и активно разрабатывал пионерное научное направление "Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода", в направлении которого он и организовал эту конференцию в 2012 г.: сначала Томск, затем Владивосток (2015) и Чита (2018). Под его руководством начато издание 5-томной одноименной монографии, но, к сожалению, было опубликовано только два первых тома [4, 5]. Вода-порода им рассматривается как самоорганизующаяся, способная аккумулировать солнечную энергию, но, с позиций современной синергетики, способна к длительной геологической эволюции с формированием новых геохимических типов воды и образованием вторичных минералов.

Ключевым в его разработках является положение *о равновесно-неравновесном состоянии системы вода–порода*: вода всегда неравновесна относительно исходных алюмосиликатов (в первую очередь Ca-Mg-Fe состава), но, в определенных геохимических условиях, равновесна относительно вторичных. Другими словами, при выветривании непрерывно разрушаются вмещающие коренные породы с образованием продуктов выветривания, которые равновесны с водой и которые поэтому являются устойчивыми к агрессивному их воздействию. Состав вод определяется разностью между растворяемыми горными породами и образующимися вторичными минералами при определяющем влиянии геохимической среды. Этот факт лег в основу нового введенного им понятия «*геохимический тип вод*», где учитывалась вторичная фаза, с которой раствор находится в равновесии, а также геохимическая среда – pH, Eh и др. В итоге он выделил 7 основных геохимических типов, но предполагал более 4 тысяч. Последние теоретические разработки С.Л. Шварцева этого направления представлены в серии ежегодных статей в журнале «Вестник РАН» [6–14].

Применение его концепции для выявления механизмов и условий формирования состава вод на конкретных объектах проходило совместно с учениками. Из последних работ:

железосодержащие воды Западной Сибири (болотные и подземные), соленые озера Забайкалья и Монголии, азотные термы и углекислые воды Забайкалья, Китая и Приморья, содовые воды Кузбасса, нефтяные воды Западной и рассолы Восточной Сибири и др.

ДОСТИЖЕНИЯ И ЗАСЛУГИ

Благодаря хорошим организаторским способностям раскрылся его талант в административной деятельности. С 1976 по 2013 гг. заведовал кафедрой гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии, а с 1980 по 1990 г. работал деканом геологоразведочного факультета, с 1981 г. – научный руководитель проблемной гидрогеохимической лаборатории ТПУ. В 1991 г. он переходит на работу в ОИГГМ СО РАН, где организует отдел, а в 1997 г. возглавил реорганизованный ТФ ИНГГ СО РАН, директором которого работал до 2013 г., и где создал лабораторию гидрогеохимии и геоэкологии. Несмотря на то, что к 2013 г. Степан Львович сложил с себя полномочия директора, заведующего лабораторией и заведующего кафедрой, он продолжал оставаться научным консультантом, уступив место своим ученикам.

Следующий его талант – как крупного педагога и популяризатора науки. Будучи сам верным воспитанником известной Сибирской геологической школы, он выпустил огромную плеяду учеников: 52 кандидата и 12 докторов наук. Кроме того, был многолетним Председателем диссертационного совета при ТПУ. Высокая творческая продуктивность С.Л. Шварцева подтвердилась и количеством публикаций: более 600 работ, 20 монографий, 8 учебников и учебных пособий.

Степан Львович отличался активной гражданской позицией. Долгое время боролся против застройки правобережья Томи, что напрямую угрожало Томскому водозабору: выступал на ТВ и газетах [15 и др.]. Одной из самых смелых его выходов было выступление с жалобой на Академию наук в попытке разоблачить саму процедуру выборов и тех, кого выбирают.

Волевой характер, решительность, непреклонность в купе с педагогическим даром, патриотизмом и жизнелюбием сформировали Степана Львовича таким, каким его знают не только в России, но и за рубежом. Он был полон замыслов и творческих планов. После его смерти остался творческий, работоспособный коллектив исследователей, объединенных единой научной концепцией.

НЕМНОГО О СЧАСТЬЕ

Закончить о Степане Львовиче хотелось на позитивной ноте. У него было много научно-популярных статей с привлекающими внимание названиями, например, «Вода – место для свиданий» [16]. Самые интересные, на наш взгляд, попытки определить, что такое счастье. *«...счастье - это неосознанное до сих пор внутреннее свойство Человека, состоящее в вечном его стремлении создавать новое, а значит, и разнообразить окружающий мир, но в рамках законов естественной эволюции, а не вопреки им. Кому это удастся больше, тот и более счастлив. Хотите поймать счастье? Создавайте что-нибудь новое, начиная с малого, а потом его совершенствуя. Совершенству предела, как известно, нет...»* [17].

СПИСОК НЕКОТОРЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. К 80-летию со дня рождения Степана Львовича Шварцева // Водные ресурсы. – 2017. – Т.44. – №1.
2. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. - 287 с. Изд.2е испр.и доп. М.: Недра, 1998.
3. Основы гидрогеологии: в 6 томах. 1980–1984 гг. Под ред. Е.В. Пиннекера, С.Л. Шварцева, А.И. Перельмана и др.
4. Алексеев В.А., Рыженко Б.Н., Шварцев С.Л. и др. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода: в 5 т. Т.1. Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2005.
5. Шварцев С.Л., Рыженко Б.Н., Алексеев В.А. и др. Т.2. Система «вода-порода» в условиях зоны гипергенеза. – Новосибирск: СО РАН, 2007.
6. Шварцев С.Л. С чего началась глобальная эволюция? // Вестник РАН. - 2010. - Т. 80. - № 3.
7. Шварцев С.Л. Внутренняя эволюция геологической системы вода-порода // Вестник РАН. - 2012. - Т. 82. - № 3.

8. Шварцев С.Л. Вода как главный фактор глобальной эволюции // Вестник РАН. - 2013. - Т. 83.–№2.
9. Шварцев С.Л. Как образуются сложности? // Вестник РАН. - 2014. - Т. 84. № 7.
10. Шварцев С.Л. Основное противоречие, определившее механизмы и направленность глобальной эволюции // Вестник РАН. - 2015. - Т. 85. - № 7.
11. Шварцев С.Л. Неизвестные механизмы гранитизации базальтов // Вестник РАН. - 2016. –Т.86. – №12.
12. Шварцев С.Л. Есть ли будущее у аддитивных технологий? // Вестник РАН. - 2017. - Т. 87. - № 6.
13. Шварцев С.Л. Эволюция в неживой материи: природа, механизмы, усложнение, самоорганизация // Вестник РАН. – 2017. – Т. 87. – №12.
14. Шварцев С.Л. Основы теории добавочного усложнения биосферы Земли // Вестник РАН. – 2019. – Т. 89. – №8.
15. Сценарий завтрашней драмы // Газета «Томские новости» №2 (665), 17 января 2013.
16. Вода – место для свиданий. Революционный взгляд на механизмы эволюции в природе // Газета «Красное знамя» №177 от 09.12.2015.
17. Пророк в своем отечестве. Какую формулу счастья вывел томский ученый? // Газета «Красное знамя» №69 от 27.08.2014.

*директор ТФ ИНГГ СО РАН
д.г.-м.н. О.Е. Лепокурова*

1. ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

DOI.10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-11-14

Микрокомпоненты в подземных и поверхностных водах бассейна р. Сенца (Восточный Саян)

Алексеев С.В., Алексеева Л.П.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия, E-mail: salex@crust.irk.ru

Иркутский государственный университет, Россия, E-mail: lalex@crust.irk.ru

АННОТАЦИЯ: В работе приводятся первые данные о распределении микрокомпонентов в подземных и поверхностных водах бассейна р. Сенца (Восточный Саян). Показано, что термальные воды Хойто-Гола в значительной степени обогащены Li, Be, B, Si, Mn, Ge, As, Br, Rb, Sr, Cs, Ba, W и обеднены Al, P, Cu, Zn, Ag относительно речных и дождевых вод. Спектры распределения РЗЭ в подземных и поверхностных водах имеют особенности, характеризующиеся четкой европиевой аномалией и превалированием легких РЗЭ над тяжелыми.

Trace elements in ground waters and surface waters of the Sentsa River basin (Eastern Sayan Ridge)

S.V. Alexeev¹, L.P. Alexeeva^{1,2}

¹*Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk, Russia, E-mail: salex@crust.irk.ru*

²*Irkutsk State University, Geographical Department, Irkutsk, Russia, E-mail: lalex_crust@mail.ru*

ABSTRACT: The paper presents the first data on the distribution of trace elements in ground waters and surface waters of the Sentsa River basin (Eastern Sayan Ridge). It is shown that the Khoyto-Gol thermal waters are significantly enriched in Li, Be, B, Si, Mn, Ge, As, Br, Rb, Sr, Cs, Ba, W and depleted in Al, P, Cu, Zn, Ag relative to river waters and rainwater. The REE distribution spectra in ground waters and surface waters are characterized by a strongly positive Eu anomaly and the prevalence of light REE over heavy REE.

ВВЕДЕНИЕ

Первые гидрогеологические исследования в бассейне р. Сенца (Окинское плато, Восточные Саяны) начались в 40^х годах прошлого века. С.В. Обручевым и Н.И. Толстихиным был описан источник термальных вод Хойто-Гол в одноименной долине реки - левого притока р. Сенца. В последующие годы новые данные о химическом, газовом, изотопном и микробиологическом составе термальных подземных вод были получены В.Г. Ткачук, Е.В. Пиннекером, И.М. Борисенко, Л.В. Заманой, А.М. Плюсниным, А.В. Татаринцевым, П.С. Бадминовым, А.И. Оргильяновым и др. Между тем до настоящего времени отсутствовали сведения о геохимии других типов вод в бассейне р. Сенца, в том числе и распределении микрокомпонентов в них. Благодаря использованию ICP MS появилась возможность определять содержание широкого спектра микроэлементов в водных растворах. В настоящей статье приводятся первые данные о распределении микрокомпонентов в подземных и поверхностных водах бассейна р. Сенца.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы воды отобраны в период полевых работ в июле 2018 г. После фильтрования воды с помощью ручного вакуумного фильтрата Merck Millipore через мембранные фильтры Millipore

(диаметр 47 мм, размер пор 0.45 мкм) выполнена консервация проб путем добавления в каждую пробирку 50 мкл HNO₃. Содержание основных макрокомпонентов в пробах определено в ЦКП «Геодинамика и геохронология» (г. Иркутск) традиционными методами [7], а микрокомпонентный состав - методом ICP MS на приборе Element-2 (Finnigan MAT, Германия) в Институте геохимии СО РАН.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕРЗЛОТНО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Геологический разрез бассейна р. Сенца формируют средне- и верхнепротерозойские отложения мощностью до 3800 м. В составе ильчирской свиты PR₂ доминируют сланцы с песчаниками и эффузивам. Монгошинская свита PR₃ представлена карбонатными породами (известняками, доломитовыми известняками) с прослоями метаморфических сланцев. Ее перекрывает мощная (до 3000 м) дибинская толща PR₃, сложенная песчаниками и сланцами. Этот осадочно-метаморфический комплекс прорван гранитоидами PR и PZ возраста (рис. 1). Мезозой-кайнозойская активизация тектонических движений и базальтовый вулканизм привели к обновлению древних глубинных разломов, интенсификации водообмена и сформировали современный геоморфологический облик региона.

Многолетнемерзлые породы (ММП) имеют сплошное распространение с тенденцией их уменьшения в западном и северо-северо-восточном направлении (рис. 2). Мощность многолетнемерзлых пород на междуречных пространствах в среднем равна 170-200 м, а в долинах рек составляет 140-180 м. Среднегодовая температура мерзлых пород изменяется в пределах $-2,1 \dots -8,5^\circ\text{C}$. Сезонно протаивающий слой на междуречных пространствах имеет мощность 1,0-1,5 м, достигая 3,5 м на южных склонах [8].

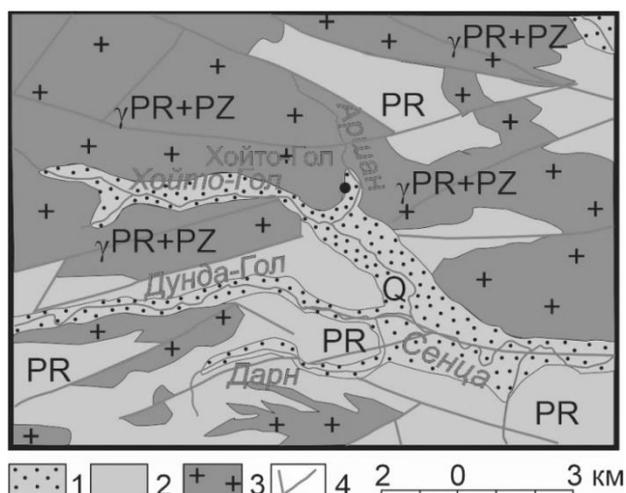


Рис. 1. Геологическое строение [5]. 1 – валуны, галечники, пески, суглинки Q; 2 – песчаники, эффузивы, карбонатные породы PR₂-PR₃; 3 – граниты, градиориты, редкометалльные пегматиты PR-PZ; 4 – тектонические нарушения

В гидрогеологическом отношении регион относится к Восточно-Саянской гидрогеологической складчатой области. В пределах криогидрогеологических массивов зона интенсивного водообмена заморожена, а трещинные и трещинно-жильные напорные воды приурочены к метаморфическим и изверженным породам. Они вскрыты скважинами (которые часто фонтанируют) сразу под многолетнемерзлыми породами на глубине 170-180 м [3].

В долинах рек, особенно заложенных по зонам разломов (например, по Сенцинскому региональному разлому), прослеживаются подрусло-вые талики, по которым происходит разгрузка подмерзлотных холодных и термальных вод. Восходящие источники зимой образуют крупные наледи.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ионно-солевой состав подземных и поверхностных вод

Подземные воды в бассейне р. Сенца подразделяются на термальные и холодные и разгружаются на земную поверхность в виде серии родников.



Рис. 2. Распространение ММП пород в краевой части Окинского плато [4]: 1 – преимущественно сплошное мощностью 0-100 м, $t_{\text{ср.пород}} = -0,5 \dots -2^\circ\text{C}$, 2 – преимущественно сплошное мощностью 50-150 м, $t_{\text{ср.пород}} = -1 \dots -5^\circ\text{C}$, 3 – сплошное мощностью 200-300 м, $t_{\text{ср.пород}} = -3 \dots -7^\circ\text{C}$; 4 – источники термальных (темный кружок) и холодных (светлый кружок) подземных вод

Термальные воды в долине р. Хойто-Гол – левого притока р. Сенца – по ионно-солевому составу гидрокарбонатные кальциево-натриевые с минерализацией 880-900 мг/дм³ и околонейтральным рН (6,95-7,05). В составе воды присутствует фтор – до 5 мг/дм³, кремнекислота (H₄SiO₄) – до 102 мг/дм³. Температура воды в родниках изменяется от 29,6 до 34,0 °С.

Холодные воды источника Манзарагши (левый берег р. Хойто-Гол) по составу гидрокарбонатные кальциево-натриевые с минерализацией 495 мг/дм³, рН 6,95, $t = 10,8^\circ\text{C}$. Содержание фтора и кремнекислоты (1,92 и 55 мг/дм³ соответственно) в два раза меньше, чем в воде термальных источников.

Поверхностные воды. Речные воды (рр. Сенца, Хойто-Гол, Аршан) по химическому составу гидрокарбонатные кальциевые с минерализацией 90-107 мг/дм³ и низким содержанием кремнекислоты – 4-8 мг/дм³. Фтор отсутствует. Температура воды в р. Сенца – 9 °С, р. Хойто-Гол – 10 °С, в р. Аршан – 5 °С. Состав поверхностных вод типичен для основных водотоков Окинского плато. Озерные воды (оз. Хухэ-Нур, правый борт долины р. Сенца) – гидрокарбонатные кальциевые, имеют минерализацию 125 мг/дм³ рН 7,85.

Атмосферные осадки. Дождевые воды бассейна имеют гидрокарбонатный (в долине р. Хойто-Гол) и хлоридно-гидрокарбонатный (в долине р. Сенца) анионный состав. Среди катионов содержание натрия и кальция примерно равно с небольшим превышением Na (до 37 %-экв.) и необычно высокой долей магния и калия (10-12 %-экв.). Минерализация дождевых вод невысокая – 22-25 мг/дм³, по величине рН

(5,95-6,40) воды слабокислые. Снеговые талые воды в долине р. Сенца немного более минерализованные, чем дождевая вода ($M = 31 \text{ мг/дм}^3$), по химическому составу – гидрокарбонатные кальциевые.

Микрокомпоненты в подземных и поверхностных водах

Для оценки содержания микрокомпонентов и выявления закономерностей их распределения определены концентрации 40 элементов в термах источника Хойто-Гол, в водах рек Сенца,

Жомболок, озера Хухэ-Нур и дождевой воде (в долине р. Сенца) (рис. 3).

Анализ содержания микрокомпонентов показал, что термальные воды Хойто-Гола в значительной степени обогащены Li, Be, B, Si, Mn, Ge, As, Br, Rb, Sr, Cs, Ba и W. Например, концентрация Li (517 мкг/дм^3) – более чем в 500 раз, W (33 мкг/дм^3) – более чем в 600 раз, Cs (79 мкг/дм^3) – более чем в 11000 раз превышает концентрацию этих элементов в речных и дождевых водах. А такими элементами, как: Al, P, Cu, Zn, Ag, термы воды обеднены в 3-45 раз.

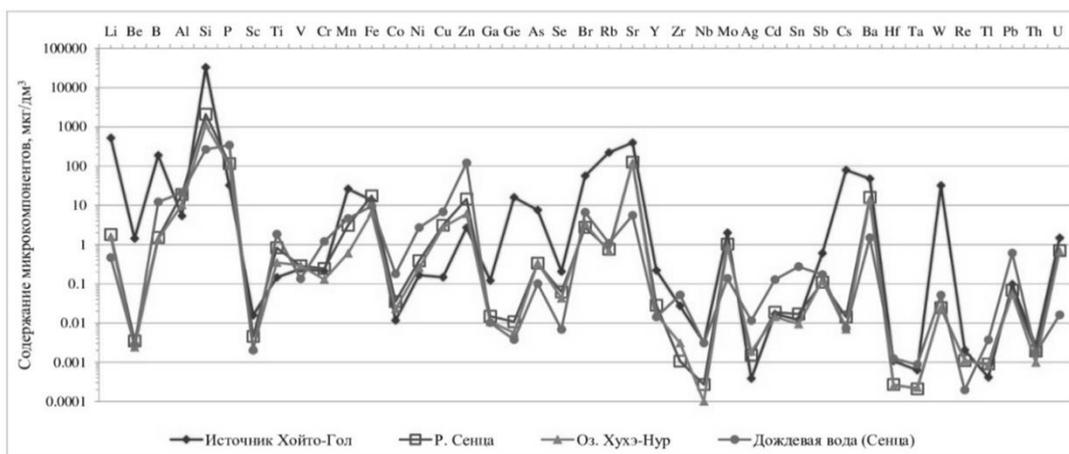


Рис. 3. Содержание микрокомпонентов в подземных термальных водах, поверхностных водах и атмосферных осадках бассейна р. Сенца

Сумма редкоземельных элементов в термальных водах составляет $0,3061 \text{ мкг/дм}^3$, что в 1,5 раза больше, чем в воде р. Сенца и в 3,6 раз, чем в атмосферных осадках. Концентрация всех индивидуальных РЗЭ в водах термального источника превышает содержание РЗЭ и в поверхностных водах, и атмосферных осадках бассейна. Исключением является лантан, содержание которого только в воде р. Сенца больше почти в 2 раза его концентрации в подземных водах источника. Доля La от суммы РЗЭ равна 0,56 в воде р. Сенца и 0,21 – в термах. Для всех типов вод характерно обогащение легкими РЗЭ, сумма их составляет от 70 до 90 % от общей суммы РЗЭ

Содержание легких редкоземельных элементов в термальных подземных водах источника в 3 раза больше, чем в дождевой воде.

Спектры распределения РЗЭ в подземных и поверхностных водах имеют характерные особенности, которые выражаются в четкой европиевой аномалии и превалировании легких РЗЭ над тяжелыми (рис. 4).

Для нормализации составов РЗЭ в термальных водах использовался состав хондрита [9], поскольку формирование состава подземных вод источника происходило на значительной глубине под влиянием гипогенных процессов, а

для речных и дождевых вод нормализация выполнялась на состав РЗЭ в Северо-Американском Сланце [10]. Профили распределения РЗЭ в поверхностных и дождевых водах очень схожи между собой, для них также характерны четкая Λ-образная форма положительной аномалии европия, повышенная концентрация La (31-45 % от суммы РЗЭ) и легких элементов по сравнению с тяжелыми.

Источники растворенного вещества в термальных водах это вмещающие породы, через которые фильтруются первичные растворы (инфильтрационные воды или мантийные флюиды).

Повышенная концентрация ряда редких щелочей в термальных водах (лития, рубидия, цезия) обусловлена, вероятно, длительным и высокотемпературным взаимодействием гидротермальных растворов с магматическими кислыми породами, которые содержат сподумен, слюды, поллуцит и полевые шпаты. Вольфрам и марганец, возможно, поступали в подземные воды при выщелачивании шеелита, вольфрамита и гюбнерита в условиях замедленного водообмена [6]. Источниками стронция и бария могли быть изверженные, эффузивные, гипсоносные и глинисто-карбонатные породы, из которых горячими растворами выщелачиваются подвиж-

ные элементы. Высокое содержание бериллия, фтора, редких земель в термальных водах обеспечено, вероятно, близостью месторождения Ве

и полиметаллических руд в нижнем течении р. Хойто-Гол.

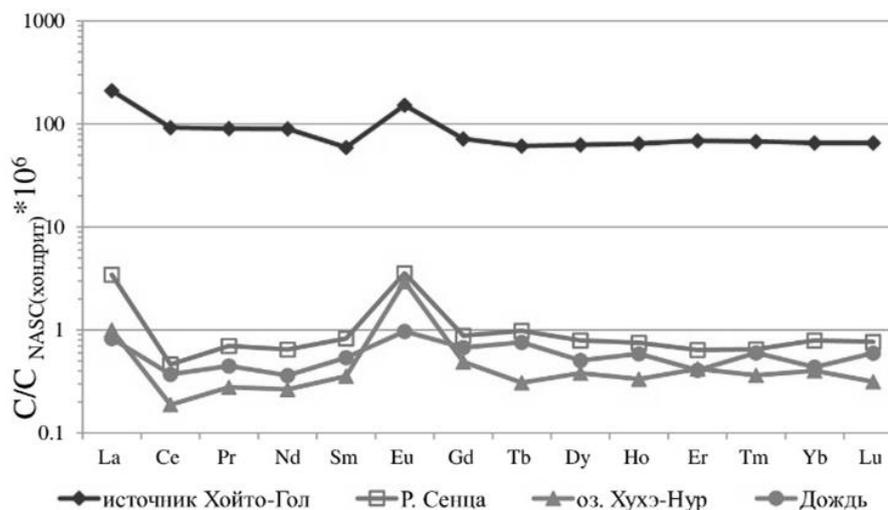


Рис. 4. Нормализованное распределение содержания РЗЭ в подземных термальных водах, поверхностных водах и дождевой воде бассейна р. Сенца

Сопоставление спектров распределения РЗЭ в подземных термальных и поверхностных водах позволяет предположить, что единообразие профилей РЗЭ (с положительной европиевой аномалией и дефицитом тяжелых элементов) связано с процессами смещения гидротермального флюида, поднимающегося из глубинных частей земной коры, с инфильтрующимися атмосферными осадками и поверхностными водами, а также с подземными водами водоносных горизонтов и комплексов, встречающихся на его пути к области разгрузки. Более высокая концентрация всех редкоземельных элементов в термальных водах, несомненно, является наследием первичного раствора, сформированного на глубине 4,3 км [1] при высокотемпературном взаимодействии с водовмещающими метаморфизованными сланцами и известняками PR [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подземные термальные воды в бассейне р. Сенца существенно обогащены Li, Be, B, Si, Mn, Ge, As, Br, Rb, Sr, Cs, Ba и W, а также легкими РЗЭ относительно поверхностных вод и дождевых вод. Повышенная концентрация ряда (Li, Rb, Cs, V, Mn, Ba, Sr, Be, F) микрокомпонентов в термах обусловлена длительным и высокотемпературным взаимодействием в системе «вода-порода», а единообразие профилей РЗЭ в различных типах вод, возможно, связано с процессами смещения гидротермальных флюидов с холодными подземными и поверхностными водами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-45-380002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бадминов П.С., Иванов А.В., Писарский Б.И., Оргильянов А.И. Окинская гидротермальная система (Восточный Саян). Вулканология и сейсмология, 2013, №4. – С. 27–39.
2. Борисенко И.М., Замана Л.В. Минеральные воды Бурятской АССР. – Улан-Удэ, 1978. – 163 с.
3. Геокриология СССР. Горные страны юга СССР / Под ред. Э.Д. Ершова. М.: Недра, 1989. 360 с.
4. Геокриологическая карта СССР. Москва: МГУ, 1996.
5. Карта полезных ископаемых СССР, масштаб 1:200000. - М.: Глав.упр.геодез. и картогр., 1966.
6. Плюснин А.М., Чернявский М.К., Посохов В.Ф. Условия формирования гидротерм Баргузинского Прибайкалья по данным микроэлементного и изотопного состава. Геохимия, 2008. № 10, с. 1063-1072.
7. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. - М.: Недра, 1970. - 488 с.
8. Соловьева Л.Н. Морфология криолитозоны Саяно-Байкальской области (на примере Бурятской АССР). – Новосибирск: Наука, 1976. – 126 с.
9. Boynton W.V. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies // Rare earth element geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 63-114 (Developments in Geochemistry; 2).
10. Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The North American shale composite: its compilation, major and trace element characteristics// Geochim et Cosmochim Acta. 1984. Vol. 48. N 12. P.2469-2482.

Изотопный состав соленых озер Восточного Забайкалья как отражение основных процессов формирования их разных типов

Борзенко С.В.

Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук, Чита, Россия, svb_64@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Представлен материал по изотопному составу воды, углерода и кислорода, растворенных и осажденных в донные осадки карбонатов, бактериальных обрастаний, а также кислороду водовмещающих пород и донных осадков озер Восточного Забайкалья. Показано, что изотопный состав природных вод формируется в результате их взаимодействия с углекислым газом, вмещающими породами, образования вторичной фазы и испарения.

Isotopic composition of salt lakes of Eastern Transbaikalia as a reflection of their formation of different types

Borzenko S.V.

Institute of natural resources, ecology and Cryology of the Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, Russia, svb_64@mail.ru

ABSTRACT: The paper presents data on the isotopic composition of water, carbon and oxygen dissolved and deposited carbonates, bacterial mats, as well as oxygen of water-bearing rocks and bottom sediments of lakes in Eastern Transbaikalia. It is shown that the isotopic composition of natural waters is formed as a result of their interaction with carbon dioxide, host rocks, the formation of a secondary phase and evaporation.

ВВЕДЕНИЕ

Все особенности состава соленых озер невозможно объяснить только процессами испарительного концентрирования. В то же время такой источник изотопов и химических элементов как горная порода применительно к озерам обычно не учитывается, но на наш взгляд, он играет важную роль в формировании состава их вод наряду с испарением.

Основная цель исследования заключается в выделении основных процессов, контролирующих формирование разных типов соленых озер с использованием гидроизотопных данных.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В основу работы положены результаты гидрогеохимического опробования, проведенного с 2013 по 2019 г. в летний период. На оз. Доронинское проводились многолетние (2004-2018 г.) и межсезонные наблюдения. В ходе экспедиционных исследований опробовано 107 соленых озер, 23 пресных озера, 149 подземных вод на их водосборах, 7 рек, 14 атмосферных осадков. Непосредственно на месте отбора проб с помощью прибора AMTAST AMT03 (USA) были определены быстро изменяющиеся параметры – pH, Eh, температура, электропроводность. Общий химический анализ был проведен стандартными методами. На минеральный состав донных отложений проанализировано 65 проб, а также 25 проб пород водосборных территорий озер. Рентгенофазовый анализ

(РФА) применялся для исследования минеральной фракции на аппарате ДРОН-3, а также с помощью электронной микроскопии.

На изотопный состав воды было проанализировано 180 проб воды, из них 12 атмосферных осадков, 53 подземных вод, 7 речных, 22 пресных и 94 соленых озера. Анализ изотопного состава воды (D, ^{18}O) осуществлялся с использованием изотопного масс-спектрометра с анализатором элементов TC/EA-IRMS (Finnigan MAT 253, Thermo Scientific, USA).

Анализ растворенных производных угольной кислоты ($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) TDIC проведен в 139 образцах, из них 30 в подземных водах, 11 пресных озерах и 98 соленых.

Изучены изотопные соотношения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в 26 образцах бактериальных матов ВОС, 55 образцах карбонатной ТИС и $\delta^{18}\text{O}$ в 29 алюмосиликатной фракциях донных отложений, а также в 11 пробах горных пород. Определения изотопов кислорода и углерода полученных образцов выполнены на масс-спектрометре MAT 253 (Thermo Fisher Scientific, Германия). Для изотопного анализа кислорода в алюмосиликатах использовались только чистые минералы с предварительным удалением карбонатов. Расчеты $\delta^{18}\text{O}$ были выполнены относительно международных стандартов NBS-28 (кварц) и NBS-30 (биотит) [11].

Термодинамические расчеты равновесия воды с горной породой проведены с использованием программы «Geochemist's Workbench (GWB

14)». С помощью этой программы рассчитан химический тип природных вод. Дополнительно соленые озера были разделены на типы и подтипы на основании значений рН и содержания ведущих анионов (Vorzenko and Shvartsev, 2019).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В Восточном Забайкалье распространены многочисленные озера. Все они приурочены к лесостепной и степной ландшафтно-климатическим зонам и расположены в бассейнах рр. Лены, Селенги, Онона, Аргуни, а также в пределах Улзда-Торейского бессточного бассейна. С запада и востока территория ограничена координатами 112-118° в.д., с севера – широтой 52°, с юга – государственной границей с Республикой Монголия и КНР. Климат рассматриваемой территории резко континентальный, семиаридный. Маломощный снежный покров образуется в начале ноября и сходит в конце апреля до таяния льда, поэтому питание водоемов талыми снеговыми водами отсутствует. Основная масса атмосферных осадков выпадает в летний период.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изотопный состав природных вод и $\delta^{18}O$ -TDIC
Анализ полученного материала показал, что наиболее тяжелая дождевая вода (-10.5 и -71.9 ‰) приходится на самую юго-восточную точку района исследований, а легкая (-12.7 и -104.0 ‰) на северо-западную часть (табл. 1).

Таблица 1. Минерализация, рН и гидроизотопные данные природных вод региона

| М | рН | $\delta^{18}O_{VSMOW}$ | δD_{VSMOW} | $\Delta\delta^{18}O$ |
|---|------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|
| г/л | - | ‰ | | |
| Атмосферные осадки, Ca-HCO ₃ , n=12 | | | | |
| 0.02...0.04 0.03 | 53...68 6.1 | -128...-105 -11.8 | -1079...-719 -85.3 | - |
| Подземные воды | | | | |
| Ca-HCO ₃ тип, n=12 | | | | |
| 0.1...1 0.5 | 7.1...8.0 7.5 | -13.8...-8.9 -12.2 | -1014...-69.8 -90.4 | -1.1...2.2 0.2 |
| Mg-HCO ₃ , n=12 | | | | |
| 0.3...2.5 0.7 | 6.9...8.6 7.8 | -13.1...-11.4 -12.0 | -103...-91 -95.9 | -0.9...2.9 0.9 |
| Na-HCO ₃ , n=29 | | | | |
| 0.5...3.7 1.2 | 6.9...9.2 8.2 | -13.9...-9.45 -12.1 | -108...-84 -94.4 | -0.5...2.6 0.9 |
| Реки Ca-HCO ₃ (и Ca-SO ₄) тип, n=6 | | | | |
| 0.1...0.6 0.2 | 7.2...7.9 7.5 | -13.3...-10.4 -12.3 | -101.7...-69.1 -96.1 | -1.1...1.1 -0.4 |
| Реки Na-Cl, n=1 | | | | |
| 5 | 8.1 | -7.1 | -69.1 | -1.1 |

– данные отсутствуют.

В целом отмечается прямая зависимость в распределении значений δD от координат местности и ее высотных отметок (величина аппроксимации $R^2 > 0.7$). Минерализация и рН атмосферных осадков варьирует в узком диапазоне. По химическому составу они относятся к Ca-HCO₃ типу. При этом наиболее минерализованные с повышенным рН осадки обогащены в большей степени тяжёлыми изотопами, напротив, изотопно-легче более кислые и менее минерализованные. Соотношение концентраций δD и $\delta^{18}O$ атмосферных осадков региона подчинено линейной зависимости, которая описывается уравнением: $\delta D = 8.0 \delta^{18}O + 9.2$.

Изотопный состав подземных вод, локализованных на водосборных территориях озер, варьирует от -13.9 до -8.9 по $\delta^{18}O$ и от -108 до -69.8 ‰ по δD . Облегченный состав имели воды, отобранные на анализ из наиболее высокодебитного источника (1 л/с) и скважины с пьезометрическим уровнем -30 м, а наиболее тяжелый – в низкодебитном (0.003 л/с) роднике. По генезису все они относятся к метеорным водам [8]. Химический состав изученных подземных вод представлен для маломинерализованных водопроявлений Ca-HCO₃ типом, который с ростом минерализации (0.5 г/л) и рН (7.9) меняется на Mg-HCO₃, а при дальнейшем росте этих показателей (0.6 г/л, рН > 8.0) на Na-HCO₃ с относительно высоким содержанием Cl⁻ (30 мг/л) и SO₄²⁻ (49 мг/л).

Для большинства точек, относящихся к подземным водам, характерно смещение относительно локальной линии метеорных вод LMWL (рис. 1).

Левостороннее смещение принято объяснять обогащением воды ¹⁶O за счет обмена ¹⁸O-H₂O на ¹⁶O-CO₂, а правостороннее смещение за счет: испарения воды, смешения седиментационных морских и метеогенных вод [7 и др.], кислородного обмена легкого изотопа воды на тяжелый изотоп вмещающих пород [5].

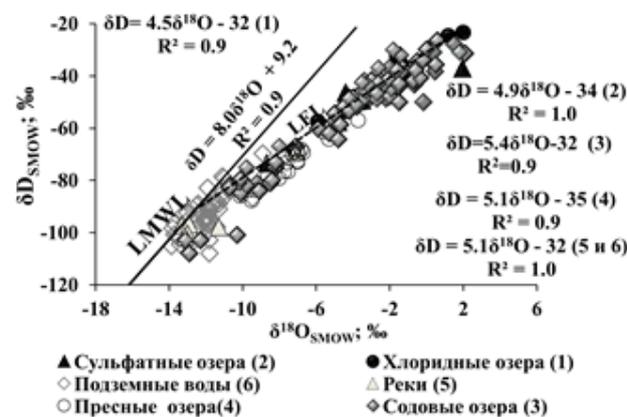


Рис. 1. Распределение значений δD и $\delta^{18}O$ в природных водах региона.

Для рассматриваемого района исключается присутствие морских седиментационных вод [2]. Также в большинстве случаев исключается влияние испарения, т.к. пьезометрический уровень воды в исследованных скважинах не превышал -20 м. Следовательно, основная причина правостороннего отклонения это результат взаимодействия воды с алюмосиликатными вмещающими породами.

По приведенному выше уравнению метеорных вод была рассчитана соответствующая величина для $\delta^{18}\text{O}$ с учетом измеренного значения δD , поскольку считается, что из-за несопоставимо малого содержания водорода в породах по сравнению с циркулирующей в них водой при относительно низких температурах (2-7 °С) обмен изотопами между водой и породой незначим. Далее, по разности между измеренными и рассчитанными значениями получена величина кислородного сдвига $\Delta\delta^{18}\text{O}$, которая чаще имеет положительное значение (-1.1 – 2.8, среднее 0.7 ‰). И только в случае, если воды обогащены растворенным углекислым газом CO_2 $\Delta\delta^{18}\text{O}$, приобретает отрицательное значение.

Изотопный состав рек и ручьев, питающих озера, варьирует по $\delta^{18}\text{O}$ от -13.1 до -7.1 ‰ и по δD от -101.7 до -69.1 ‰. По средним оценкам минерализация речных вод составляет 0.13 г/л, а pH 7.7. Реки с модулем стока более 0.1 л/с км² менее минерализованные (до 0.2 мг/л) и относятся к Ca-HCO₃ типу. Повышенная минерализация (до 5 г/л) и pH (8.9) отмечается в ручьях с модулем стока ≤ 0.003 л/с км² они относятся к Na-Cl типу.

Диапазон варьирования изотопных данных по содержанию кислорода и дейтерия (табл. 2) для изученных озер укладывается в рамки существующего ряда, определенного для континентальных бассейнов [8].

Наиболее легкий состав воды установлен в солончатом содовом оз. Мал. Якши ($\delta^{18}\text{O}$ -13.1 и δD - -108 ‰). Максимальное содержание δD (-23.4 ‰) определено в рассоле (185 г/л) хлоридного оз. Горбунка, при значении $\delta^{18}\text{O}$ - 2.0 ‰. Самый тяжелый кислород воды ($\delta^{18}\text{O}$ 2.1 ‰) выявлен в содовом оз. Хадатуй с минерализацией всего 7.1 г/л, но высоким значением pH 9.8.

Среди изученных были пресные озера ($M \leq 1$ г/л), большая часть которых локализована в северо-западной части территории, в то время как на юго-востоке из более сотни опробованных озер их насчитывается всего 6. По средним оценкам при солёности 0.2 г/л и pH 7.6 формируются озера Ca-HCO₃ типа со средним значением $\delta^{18}\text{O}$ -7.3 и δD -71.7. С ростом солёности и pH вод (среднее $M=0.7$ г/л) и pH (среднее 8.3) образуется Mg-HCO₃ или Na-HCO₃ типы. Па-

раллельно накапливаются и тяжелые изотопы воды (среднее $\delta^{18}\text{O}$ -6.4 ‰ и δD -66.2 ‰). Минерализация соленых озер за период исследований достигала 343 г/л (содовое оз. Борзинское), а величина pH воды изменялась от 7.2 до 10.7. В целом в содовом типе озер переход от I подтипа к последующим сопровождается ростом минерализации воды (8→18.4→18.6 г/л) и pH (9.3→9.4→9.5).

Таблица 2. Минерализация, pH и гидроизотопные данные озер региона

| M | pH | $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ | $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ | $\Delta\delta^{18}\text{O}$ | f(mD) |
|--|--------------|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| г/л | - | ‰ | | | - |
| Соленые озера | | | | | |
| Хлоридный тип Na-Cl, $M>1$, $\text{pH}<9$, $n=10$ | | | | | |
| 66..185 394 | 74..87 83 | 44..20 -24 | -536..-234 -375 | -15..1.1 -0.1 | 0.12. 0.75 0.51 |
| Сульфатный тип Na-SO ₄ , $M>1$, $\text{pH}<9$, $n=5$ | | | | | |
| 18.169 56 | 76.89 84 | -87.19 -35 | -734..-320 -493 | -14.11 0 | 0.19. 0.55 0.41 |
| Содовый тип III подтип Na-Cl, $M>1$, $\text{pH}\leq 9$, $n=62$ | | | | | |
| 17.1252 161 | 90.100 95 | -131.21 -40 | -1080..-264 -536 | -09.50 0.8 | 0.01..0 .63 0.38 |
| Содовый тип II подтип Na-SO ₄ , $M>1$, $\text{pH}\leq 9$, $n=7$ | | | | | |
| 54..543 21.6 | 91..97 94 | -54..05 -16 | -574..-384 -463 | 0.35 1.4 | 0.30..0 .41 0.36 |
| Содовый тип I подтип Na-HCO ₃ +CO ₂ , $M>1$, $\text{pH}\leq 9$, $n=13$ | | | | | |
| 09..807 14.0 | 90.97 93 | -107..04 -37 | -827..-300 -512 | -05.24 0.5 | 0.10. 0.51 0.37 |
| Пресные озера | | | | | |
| Ca-HCO ₃ тип, $M\leq 1$, $\text{pH}<9$, $n=12$ | | | | | |
| 01..07 03 | 73.81 77 | -115..-53 -72 | -838..-571 -704 | -19..05 -0.3 | - |
| Mg-HCO ₃ и Na-HCO ₃ типы, $M\leq 1$, $\text{pH}<9$, $n=10$ | | | | | |
| 01..09 05 | 74..89 82 | -115..- 02 -66 | -877..-383 -688 | -12..07 0.1 | - |

Широкое варьирование химического состава, значений pH и минерализации озерных вод предполагает существенные вариации их изотопного состава. В целом по выборке по средним оценкам наиболее легкая вода принадлежит пресным озерам ($\delta^{18}\text{O}$ -6.95 и δD - -70.0), а наиболее тяжелая по D (δD - -42.6) – более соленым хлоридным, а по ^{18}O содовым озерам II подтипа. Сложившаяся ситуация не укладывается в схему простого испарения воды и требует детального рассмотрения.

В поверхностных водоемах в результате процессов испарения содержания D и ^{18}O всегда превышают их концентрации в атмосферных

осадках, реках и подземных водах зоны активного водообмена. Отсюда точки, характеризующие зависимость $\delta D - \delta^{18}O$ озерных вод, расположены существенно правее линии тренда метеорных вод. Более того, между типами озер также имеются отличия, выраженные через разные значения коэффициентов уравнения регрессии (рис. 1), указывающие на разную степень влияния процесса испарения на изотопный состав их вод.

С помощью программного обеспечения «Гидрокалькулятор» [13] можно оценить потери на испарение из отдельных бассейнов аридных и семиаридных регионов, зная изотопный состав вод, участвующих в формировании изотопов этого бассейна. Согласно расчетам получается, что в хлоридных озерах в среднем испаряется больший объем воды ($f=0.51$), чем сульфатных ($f=0.41$) и тем более содовых ($f=0.38$) (за конечный результат принят расчет по D). Внутри содового типа отмечается постепенное увеличение величины степени испарения от I к III подтипу ($0.37 \rightarrow 0.38 \rightarrow 0.39$).

Связь степени испарения f и минерализации воды прослеживается исключительно для хлоридных ($R^2=0.9$) и сульфатных ($R^2=0.9$) озер и отсутствует для содовых ($R^2=0.001$), что в очередной раз подтверждает, что в формировании состава последних процесс испарения не является основным. В то же время для всех типов соленых озер прослеживается обратная зависимость f от pH воды ($R^2=0.4$), значение которого определяется преимущественно содержанием TDIC, отсюда согласованность в распределении значений pH и TDIC ($R^2=0.4$).

Анализ $\delta^{18}O$ -TDIC (табл. 3) показал, что его значение изменяется от 30.9 (содовое II подтипа) до 16.4 ‰ (подземные воды).

Более того, установлена связь между $\delta^{18}O$ -H₂O и $\delta^{18}O$ -TDIC ($R^2=0.7$). Эта зависимость указывает на то, что TDIC по кислороду в значительной степени наследуют изотопный состав воды. Но кислород TDIC существенно тяжелее кислорода H₂O, т.к. при взаимодействии ее с CO₂ происходит фракционирование кислорода с переходом тяжелого изотопа в углекислотные ионы. Следовательно, сама вода при этом по кислороду становится более легкой, что наглядно представлено обратной зависимостью ($R^2 = 0.5$) между $\delta^{18}O$ -TDIC и $\delta^{18}O$ -H₂O по оз. Доронинское, опробование которого проводилось многократно (рис. 2).

Коэффициент фракционирования для кислорода в системе «H₂O→TDIC» варьирует в диапазоне $1.023 \leq K \leq 1.043$, по средним оценкам равен 1.029.

$\delta^{18}O$ горных пород водосборов, донных осадков и бактериальных матов

Помимо воды изучался изотопный состав прибрежных пород и донных отложений. В материале приводятся данные, характеризующие изотопный состав минералов в целом района локализации озер. В горных породах прибрежной зоны озер наиболее легкий кислород определен в оливиновом метадолерите (6.7-6.8 ‰). Метагидробазальты имеют близкие соотношения $\delta^{18}O$ с метабазаальтами (8.0 до 8.6 ‰). Изотопно-тяжелее кислород пород, состоящих преимущественно из мрамора и кварца (12.5 ‰). Относительно высокое значение $\delta^{18}O$ (14.2-15.2 ‰) приходится на сланцевидный кварцит, полимиктовый песчаник и метаморфизованный пепловый туф с включениями кварца.

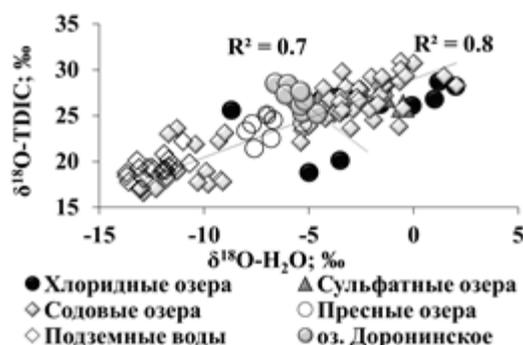


Рис. 2. Связь $\delta^{18}O$ -H₂O с $\delta^{18}O$ -TDIC

Таблица 3. Значения соотношения $\delta^{18}O_{\text{TDIC}}$ и $\delta^{18}O_{\text{VSMOW}}$ (‰) TDIC озер

| $\delta^{18}O_{\text{TDIC}}$ | $\delta^{18}O_{\text{VSMOW}}$ |
|---|-------------------------------|
| Na-Cl, M>1, pH<9, n=14 | |
| -12.5...0.8 | 25.8...28.7 |
| -6.3 | 27.0 |
| Na-SO ₄ , M>1, pH<9, n=5 | |
| -7.1...-4.5 | 26.1...27.4 |
| -6.1 | 26.9 |
| Na-Cl, M>1, pH<9, n=62 | |
| -15.8...5.1 | 16.9...31.9 |
| -2.7 | 25.7 |
| Na-SO ₄ , M>1, pH<9, n=7 | |
| -12.0...3.5 | 20.8...30.9 |
| -2.8 | 26.3 |
| Na-HCO ₃ +CO ₃ , M>1, pH<9, n=13 | |
| -8.1...1.1 | 21.9...39.9 |
| -2.2 | 26.9 |
| Ca-HCO ₃ , M<1, pH<9, n=12 | |
| -14.8...0.6 | 22.5...25.9 |
| -6.7 | 24.4 |
| Mg-HCO ₃ и Na-HCO ₃ , M<1, pH<9, n=10 | |
| -11.3...-2.9 | 21.4...29.2 |
| -6.5 | 26.0 |

Минеральный состав донных отложений озер представлен преимущественно разными соотношениями полевых шпатов (плагиоклазы и КПШ) и кварца с примесью минералов смектит-каолинит-гидроалюминатного состава, карбонатов (чаще кальцит и доломит). В пресных озерах зачастую отсутствует карбонатный матери-

ал. Более весомая доля глинистого и карбонатного материала определена в содовых озерах (Borzenko and Shvartsev, 2019).

Значение $\delta^{18}\text{O}$ алюмосиликатной фракции донных осадков существенно отличается от такового в прибрежной части озер. Наиболее изотопно-легкий кислород (4.9 ‰) определен в алюмосиликатной фракции осадка сульфатного оз. Хараганаш, а наиболее тяжелый (15.7 ‰) – в содовом наиболее щелочном (pH=9.7) оз. Хужарное.

В карбонатной фракции ТИС донных осадков, в состав которых входят чаще кальцит CaCO_3 и доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, в единичных случаях гейлоссит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, трона $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ и сода Na_2CO_3 , значение $\delta^{18}\text{O}$ меняется от 23.1 в кальците до 40 ‰ в смеси соды и троны. В гейлоссите, обнаруженном в отложениях оз. Доронинское, значение $\delta^{18}\text{O}$ равно 34.3 ‰. Для доломита оно изменяется от 27.6 до 29.9 ‰.

Очевидно, что по большинству изученных озер различие в значениях изотопных соотношений $\delta^{18}\text{O}$ -ТИС определяется преимущественно долей присутствующих в донных отложениях кальцита и доломита. Как и в целом зависит от количества присутствующих минералов, т.е., чем больше доля аутигенной глинистой и карбонатной составляющей и меньше доля обломочного кварца и полевого шпата, тем изотопно-тяжелее по кислороду донные осадки. В целом алюмосиликатная фракция донных осадков по ^{18}O изотопно-тяжелее воды в среднем на 19 ‰ ($1.010 \leq K \leq 1.029$), а карбонаты на 32 ‰ ($1.023 \leq K \leq 1.045$).

В общей массе бак. матов значение изотопных соотношений $\delta^{18}\text{O}$ -ВОС варьируют от 14.8 до 29.8 ‰ при среднем значении 25.4 ‰. Среднее значение коэффициента фракционирования кислорода в системе « H_2O –ВОС» равно 1.031, с накоплением ^{18}O в последних. В сопоставимых количествах ^{18}O присутствует в ТДИС и ТИС донных осадков, в то же время в области повышенных значений $\delta^{18}\text{O}$ маты могут накапливать тяжелый изотоп в больших количествах. Вероятно, тяжелый изотоп кислорода в матах наследуется не только из HCO_3^- и CO_3^{2-} , но также из SO_4^{2-} при наличии в озере сульфатредукции, т.к. в данном случае органическое вещество окисляется кислородом SO_4^{2-} .

Бактериальное восстановление сульфатов активно протекает и в бакт. матах, и в донных отложениях, и в водной толще 84 % исследованных озер. Скорость сульфатредукции в матах, населенных преимущественно аноксигенными бактериями серного цикла изменяется от 1.3 до 12 мг S/л в день⁻¹. В илах интенсивность сульфатредукции в среднем составляет 69 мгS/ кг сут. [4]

$\delta^{13}\text{C}$ -ТДИС, $\delta^{13}\text{C}$ -ТИС и $\delta^{13}\text{C}$ -ВОС

Помимо кислорода нами изучался $\delta^{13}\text{C}$ ТДИС и осажденных в донные осадки ТИС, а также бактериальных матов ВОС. Оказалось, что $\delta^{13}\text{C}$ -ТДИС озерной воды заметно обеднены ^{13}C по отношению к значениям $\delta^{13}\text{C}$ -ТДИС, соответствующим изотопному равновесию с атмосферным CO_2 . При величине $\delta^{13}\text{C}$ в атмосферном CO_2 от –5 до –8 ‰ (среднее –7 ‰ [1]) и коэффициентах фракционирования в системах $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ и $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ 1.014 и 1.012, соответственно, по [1], равновесные отношения $\delta^{13}\text{C}$ растворенных карбонатов должны находиться в интервале 4.0–9.0 ‰. По нашей выборке они не превышали 6.4 ‰ и в большинстве случаев имели отрицательные значения. Несмотря на высокую дисперсию, прослеживается связь значения $\delta^{13}\text{C}$ с содержанием в водах ТДИС, между ними существует линейная зависимость ($R^2=0.5$). При суммарном содержании $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} > 1$ г/л по $\delta^{13}\text{C}$ -ТДИС становятся аналогичными морским. При этом, наиболее легкий углерод относится к хлоридным озерам, а наиболее тяжелый концентрируется в содовых озерах.

Измеренное значение $\delta^{13}\text{C}$ -ТИС донных осадков рассматриваемых озер варьирует от –8.8 до 0.6 при среднем –3.1 ‰. Изотопно-легче углерод ВОС, значение $\delta^{13}\text{C}$ которого изменяется от –16.6 (оз. Мал. Якши) до –0.9 (оз. Ару-Торум) при среднем –5.3 ‰. Широкий диапазон варьирования значений $\delta^{13}\text{C}$ -ВОС отражает изотопный состав как первичных продуцентов, так и его потребителей. По всей выборке проявляется согласованность в распределении $\delta^{13}\text{C}$ -ТДИС с $\delta^{13}\text{C}$ -ТИС и $\delta^{13}\text{C}$ -ВОС ($R^2>0.5$) с утяжелением двух последних (коэффициент фракционирования 1.002). Такое положение объясняется генетической связью CO_2 с метаном CH_4 . Интенсивность метаногенеза в донных отложениях исследуемых озер варьирует от 0.2 до 140 мкл CH_4 /кг [4].

Широкое варьирование значений $\delta^{13}\text{C}$ -ВОС объясняется следующим образом: поднимаясь из донного ила CH_4 и CO_2 в более богатые кислородом воды, окисляются до HCO_3^- и CO_3^{2-} и совместно выпадают в осадок в виде карбонатов, поэтому несмотря на разделение изотопов в системе CH_4 - CO_2 , средний изотопный состав карбонатов близок к изотопному составу органического вещества.

Соотношения значений обоих изотопов $\delta^{13}\text{C}$ - и $\delta^{18}\text{O}$ -ТИС по озерам сильно варьируют, хотя отбор проб производился в одно время (лето), за исключением оз. Доронинское. Более того, между ними в содовых озерах существует линейная зависимость ($R^2=0.5$). Такое распределение изотопов ТИС возможно в случае, когда карбонаты выпадают в осадок из водоемов с

относительно длительным временем пребывания (Talbot, 1990).

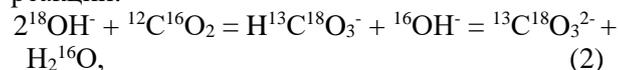
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное исследование показывает, что природа формирования изотопного состава подземных вод определяется преимущественно степенью их взаимодействия с вмещающими алюмосиликатными породами, растворение которых протекает по механизму гидролиза [3].
$$\text{MeAlSiO}_n + \text{H}_2\text{O} = \text{Me}^{n+} + \text{OH}^- + [\text{Si}(\text{OH})_{0-4}] + [\text{Al}^{\text{O}}(\text{OH})_6]_n^{3-}. \quad (1)$$

Свидетельством тому является существенно возросшая величина pH, солёности, содержания Si, Na, Mg, HCO_3^- многих микроэлементов (Borzenko and Shvartsev, 2019), а также синхронное обогащение воды ^{18}O , по мере уменьшения дебита родников (от 2.5 до 0.002 л/с).

В рассматриваемом случае с самого начала отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в растворяемой алюмосиликатной породе было выше, чем для атмосферных осадков, которые попадая в породу, растворяют ее, в результате вода обогащается тяжелым изотопом кислорода.

Из приведенной выше реакции следует, что чем интенсивнее идет растворение, тем выше концентрации OH^- , в присутствии биогенной CO_2 образуется HCO_3^- , а в дальнейшем и CO_3^{2-} по реакции:



с фракционированием изотопов кислорода, которое приведет к обогащению ^{18}O TDIC и обеднению H_2O .

При достижении равновесия подземной воды с кальцитом, последний будет наследовать изотопный состав карбонатных ионов. В то же время образование кальцита приведет к смене Ca- HCO_3 на Mg- HCO_3 , а при достижении равновесия с доломитом далее на Na- HCO_3 , который отличается уже большей величиной солёности, pH вод, содержанием Na^+ и HCO_3^- и более тяжелым изотопным составом воды и, соответственно, кислородом карбонатов. Для этих типов вод характерно насыщение не только каолинитом и иллитом, но к ним добавляется монтмориллониты различного состава (Mt-Ca, Mt-Na, Mt-K). В то же время равновесие воды с исходными первичными минералами преимущественно основного состава (анортит, форстерит, фаялит и др.) так и не достигается, поэтому они будут растворяться и являться источником химических элементов и тяжелых изотопов воды.

Попадая в озера, атмосферные, подземные и речные воды оказываются в условиях, где степень испарения их возрастает, что сопровождается концентрированием в них многих химиче-

ских элементов и тяжелых изотопов воды. Получается, если растворяемые водой первичные породы имеют $\delta^{18}\text{O}$ 6-10 ‰, то образуемые ими аутигенные алюмосиликаты, гидроксиды, карбонаты и др. минеральные образования имеют уже более высокие значения (10-30 ‰), одновременно изотопно-тяжелее становится и вода. Согласно данным [11 и др.] при образовании глинистых минералов в процессе гидролиза горных пород с участием метеорных вод, например, каолинита и смектита, при нормальных условиях эти минералы обогащены ^{18}O на 27 ‰ и обеднены D на 30 ‰ по сравнению с водой, участвующей в их образовании. Карбонаты обогащены ^{18}O на 20-30 ‰. Кристаллизация гипса ведет к его утяжелению ^{18}O на 4 ‰ и обеднению D на 15 ‰ [9].

На возможность разделения изотопов в результате взаимодействия воды с горной породой указывает утяжеление вод по водороду за счет перехода H^+ во вторичные минералы как более легкого изотопа за счет изотопного кинетического эффекта. По данным [10] выпадение гейлюссита приводит к обогащению жидкой фазы дейтерием на 15 ‰. Этими авторами доказано также, что обогащается вода D и в случае кристаллизации соды и гидрогалита. Существенное влияние на фракционирование водорода могут оказывать и бактериальные процессы путем избирательного поглощения микроорганизмами протия (Ферронский, Поляков, 2009). По нашим данным \sum мас. % глины+ мас. % карбонаты донных осадков изменяется от 33 до 5 % с максимумом для содовых озер II подтипа и минимумом для сульфатных. Понятно, что для образования такого количества вторичных минералов потребуется растворить «большой объем» горной породы. В свою очередь, содержание ^{18}O в воде увеличится тем больше, чем больше отношение между значением $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}-\text{MeAlSiO}_n$ (реакция 1).

Возможность трансформации изотопного состава вод в результате растворения алюмосиликатов подтверждается наличием «кислородного сдвига» $\Delta\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, величина которого вычислена по разности между $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ измеренными и рассчитанными значениями, исходя из уравнения местной линии испарения LEL. По средним оценкам в содовых озерах значение $\Delta\delta^{18}\text{O}$ равно 0.8 ‰, в сульфатных и хлоридных - -0.1 и 0, в пресных озерах и реках -0.3 и -0.4 соответственно. Несмотря на разброс точек, в целом имеет место согласованность в распределении значений $\Delta\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ и pH с величиной аппроксимации по всей выборке $R^2 = 0.3$, усиливающийся с ростом pH вод в содовых озерах I подтипа (рис. 3).

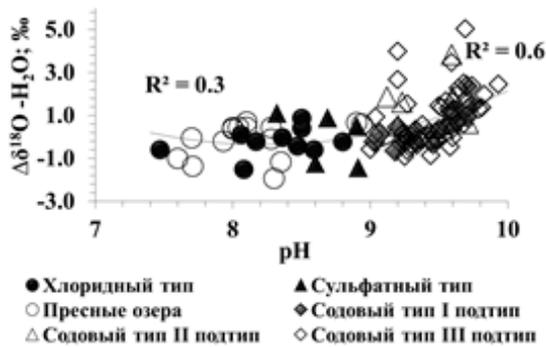


Рис. 3. Связь pH с $\Delta\delta^{18}\text{O}$ в выделенных типах пресных вод

Такая связь косвенно указывает на возможность фракционирования кислорода воды за счет ее разложения в результате реакций гидролиза алюмосиликатов, одним из продуктов которых является OH^- .

Что касается углерода, то вариации изотопных соотношений будут определяться внутриводоемными процессами, протекающими в озерах. В хлоридных и сульфатных озерах основная масса растворенных карбонатов высажена в донные осадки, поэтому доля углерода растворенных карбонатов, образующегося за счет деструкции продуцируемого органического углерода, в общей сумме их выше, чем в содовых. Поскольку на терминальных этапах деструкции не весь восстановленный (органический) углерод минерализуется, переходит в окисленную карбонатную форму, часть его захороняется в донных осадках, то многократно повторяющиеся годовые циклы в конечном счете приводят к уменьшению доли формирующихся за счет «первичного» биогенного CO_2 карбонатных компонентов, поэтому изотопный состав углерода по мере накопления карбонатов утяжеляется, что наблюдается в случае содовых озер.

Очевидно, что взаимодействие в системе «вода – порода – газ» сопровождается направленной трансформацией ее изотопного состава и зависит от степени протекания различных реакций гидролиза алюмосиликатов, образования вторичной фазы и микробиологических внутриводоемных процессов.

ВЫВОДЫ

Наши исследования показывают, что в озерах идет не только процесс испарения воды, но и продолжается взаимодействие с горными породами. Однако степень такого взаимодействия для каждого типа озер разная. При этом испарение для содовых озер хоть и имеет место быть, но масштаб его по сравнению с хлоридными и сульфатными типами меньше, особенно на начальных стадиях осолонения водоема. По-

лучается, если испарение невелико, а значение pH вод и содержание карбонатных ионов в озере растет, соответственно накапливается ^{18}O за счет взаимодействия воды с породой. Такая картина прослеживается для содовых озер. Напротив, формирование хлоридных и сульфатных озер происходит в условиях относительно слабого водообмена, т.е. в озерах с высокой степенью испарения воды. Степень взаимодействия таких вод с алюмосиликатами относительно небольшая.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. – М.: Недра, 1968. – 226 с.
2. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Алдано-Забайкальская. Лист М-49 – Петровск-Забайкальский. Объяснительная записка / С.Н. Пехтерев [и др.]; науч. ред. В.В. Старченко. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2012. – 438 с.
3. Келлер У.Д. Геохимия литогенеза. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 85-197.
4. Солончатые и соленые озера Забайкалья: гидрохимия, биология / Отв. ред. Б.Б. Намсараев. – Улан-Удэ: Изд-во Бурятск. гос. ун-та, 2009. – 340 с.
5. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли. М.: Науч. мир, 2009. – 632 с.
6. Borzenko S.V., Shvartsev S.L. Chemical composition of salt lakes in East Transbaikalia (Russia) // Appl. Geochem. – 2019. – V. 103. – P. 72-84.
7. Clark I., Fritz P., Environmental isotopes in hydrogeology. CRC Press, Boca Raton, 1997. – 328 p.
8. Craig H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters // Science. - 1961. – V. 133, – P. 1702-1703.
9. Fontes J. Ch., Gonfiantini R. Component isotopique au cours de l'évaporation de deux bassins sahariens // Earth and Planet. Sci. Lett. – 1967– V. 3. – P. 58-266.
10. Matsuo S., Kuroda Y., Suzuoki T. et al. Mantle water based on the hydrogen isotope ratios of hydrous silicates in the mantle // Geol. Surv. Open-file Rep. – 1978. – V. 701. – P. 278-280.
11. Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales // Ibid. – 1970. – V. 34. – P. 43-63.
12. Sharp Z.D. A laser-based microanalytical method for the *in situ* determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1990. – V. 54. – P. 1353–1357.
13. Skrzypek G., Mydłowski A., Dogramaci S., Hedley P., Gibsons J.J., Grierson P.F. Estimation of evaporative loss based on the stable isotope composition of water using Hydrocalculator // Journal of Hydrology. – 2015. – V. 523. – P. 781-789
14. Talbot M.R. A review of the palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotope ratios in primary lacustrine carbonates // Chemical Geology (Isotope Geoscience Section). – 1990. – V. 80. – P. 261-279.

Паро-газовый перенос химических элементов в низкотемпературных условиях (натурные и лабораторные эксперименты)

Бортникова С.Б., Юркевич Н.В., Девятова А.Ю., Волынкин С.С.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия, e-mail: BortnikovaSB@ipgg.sbras.ru

АННОТАЦИЯ: В статье приведены результаты исследования элементного состава конденсатов, собранных на сульфидном отвале Урской (Кемеровская обл.). Состав парогазовой фазы в условиях окружающей среды сравнивался с составом, полученным в лабораторных экспериментах при нагревании вещества отвала до 60°C. Концентрации элементов в конденсатах, собранных на отвале, существенно превышают фоновые значения. На прилегающей территории на удалении 100 и 200 м содержания металлов не достигают фоновых. В конденсатах лабораторных экспериментов с веществом отвала, определены многие химические элементы, включая Au, Zr, Cs, U, Tl. Установлена высокая положительная корреляция составов конденсатов с составами водных вытяжек, извлеченных из параллельных проб. Это свидетельствует о том, что источниками элементов в сконденсированных парогазовых потоках являются вторичные сульфаты, образующиеся при окислении сульфидов. Наиболее подвижными элементами при переносе в парогазовой фазе являются щелочные (Li, Cs, Na, K), щелочноземельный (Ca, Sr), халькофильные металлы Hg, Zn, Cu и металлоиды As, Sb, Se.

Vapor-gas transfer of chemical elements under low-temperature conditions (field and laboratory experiments)

Bortnikova S.B., Yurkevich N.V., Devyatova A.Yu., Volynkin S.S.

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia, e-mail: BortnikovaSB@ipgg.sbras.ru

ABSTRACT: The article presents the results of a study of the elemental composition of condensates collected at the Ursk sulfide waste heaps (Kemerovo region). The composition of the vapor-gas phase under ambient conditions was compared with the composition obtained in laboratory experiments by heating the waste material to 60°C. Element concentrations in condensates collected at the waste heaps significantly exceed background values. In the adjacent territory at a distance of 100 and 200 m the metal content does not reach the background. In the condensates of laboratory experiments, many chemical elements were determined, including Au, Zr, Cs, U, Tl. A high positive correlation between the compositions of condensates and the compositions of aqueous extracts extracted from parallel samples was established. This suggests that the sources of elements in condensed gas-vapor streams are secondary sulfates formed during the oxidation of sulfides. The most mobile elements during transport in the vapor – gas phase are alkaline (Li, Cs, Na, K), alkaline earth (Ca, Sr), chalcophilic metals Hg, Zn, Cu, and metalloids As, Sb, Se.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема газовой эндогенной эмиссии в настоящее время далека от своего разрешения в геохимии как от недостаточности данных по термодинамическим константам и формам переноса в газовой фазе, так и от непонимания существа и природы процессов перехода некоторых компонентов конденсированных фаз в газ [2]. Реальность таких процессов при низких температурах на границе техногенных тел, включая потоки их рассеяния, и атмосферы вообще практически не изучена. Авторы экспериментально обосновывают реальность аэрозольного переноса в электрическом поле на границе почвенный слой – атмосфера (*газовый электрофорез*).

Нашими предыдущими работами показано, что в низкотемпературных парогазовых потоках возможен перенос многих химических элементов [3, 5, 6], многие из которых считаются инертными даже в вулканических процессах. При этом было обнаружено, что сульфидные

отходы горно-рудной промышленности являются мощным источником различных газов (диметилсульфида C_2H_6S , диметилсульфоксида C_2H_6SO , дисульфида углерода CS_2 , диоксида серы SO_2 и многих других), которые способны переносить широкий спектр химических элементов [7]. С применением методов и опыта вулканологических исследований газов, т.е. сбора конденсатов в натурных и лабораторных экспериментах, были определены источники элементов в парогазовых потоках, наиболее вероятные формы переноса, сравнительная подвижность.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ

Исследования проводились на примере Урского отвала отходов Ново-Урского месторождения (Кемеровская обл. Россия). В отвале складированы отходы после извлечения золота цианированием из кварц-пиритовой сыпучки зоны окисления. История формирования, химический и минеральный состав отвала подробно

описаны ранее [5]. В течение экспедиционных работ были собраны конденсаты на пиритовом отвале с использованием специальной схемы, т.н. «бочки» [1]. Две пробы твердого вещества отходов были собраны на тех участках отвала, на которых стояли «бочки».

Пробы вначале были гомогенизированы перемешиванием пластиковым совком, затем отобраны три параллельные навески. Первая была высушена при комнатной температуре и истёрта в яшмовой ступке для анализов. Из второй навески были получены водные вытяжки для определения количества водорастворимых форм элементов. Третья навеска была разделена на три части для экспериментов по сбору конденсатов.

Для получения конденсатов навеска 100 гр помещалась в термостойкий стакан, закрытый воронкой, которая соединялась с барботером силиконовым шлангом. Воздушно-газовая смесь прокачивалась через охлаждаемый барботер через второй выход с помощью обратного насоса со скоростью ~ 2.4 л/мин. Стакан нагревался до T 60°C в течение 4-х часов, и конденсат собирался в барботере.

Конденсаты и водные вытяжки анализировались на содержание основных ионов и микроэлементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Основные компоненты в пробах для эксперимента – кремний (в виде кварца), железо (пирит) и барий (барит), таблица. Остальные породообразующие элементы находятся в пробах в небольшом количестве. Из металлов наиболее высокое содержание has Pb (до 0.3%), на порядок меньшие концентрации у Sr, Cu (~200г/т), Zn (до 430 г/т) and Hg (до 190). Мышьяк и Sb (более, чем 500 г/т) и Se (~100 г/т) – наиболее распространенные металлоиды в Урском отвале.

Присутствие растворимых сульфатов в веществе отвала определяет состав водных вытяжек. Наиболее высокие концентрации в вытяжках установлены для Ca и Mg; Na и K находятся в подчиненном количестве, близки к ним концентрации Fe и Al, что в целом соответствует составу техногенных вод. Кроме того, большой список элементов образует водорастворимые соединения (или входит в их состав), включая Ti, Au, Tl. По результатам пересчета концентраций элементов в вытяжках и их валовым содержаниям в пробе определено, что наиболее активно идет формирование водорастворимых соединений Ca и Mg: в среднем, 1.3 % кальция и 1.5 % магния перешло в водную вытяжку, видимо, вследствие растворения зерен кальцита и доломита, находящихся в составе рудных тел

в качестве жильных минералов. Существенно меньше доля водорастворимых фаз Na, K, Cu, Mn, Sr, Rb, Pb, Co, Cd, Cs, Tl, составляющая сотые доли процента. Остальные обнаруженные в водных вытяжках элементы находятся в водорастворимых формах в небольшой доле – тысячные и менее %.

Конденсаты, собранные непосредственно на отвале, содержали многие химические элементы (таблица). Наиболее высокие концентрации установлены для Ca (0.76 – 9.0 мг/л), Fe (3.8 мг/л), Na (3.5 мг/л). Содержание Si и K было немного ниже – 1.8 и 1.5 мг/л соответственно. Из металлов наибольшее содержание обнаружено у Al, Cu, Zn, Ni – десятые доли мг/л. Кроме того, в конденсате определены Mn, Ba, Sr, Rb, Pb, Co, Cr, Cd, Mo, Sn в концентрациях ≥ 10 мкг/л. Элементы As, Sb, V обнаружены в концентрациях 5 – 7 мкг/л. Это означает, что с парогазовыми потоками могут переноситься химические элементы: породообразующие, металлы, металлоиды.

Наиболее контрастные отличия в составе конденсатов, собранных на отвалах, по сравнению с фоновой точкой, обнаруживают металлы: Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Cr, Cd, и некоторые аниогенные элементы: As, Sb, Sn, Mo, характерные для минералов рудной ассоциации, присутствующих в отвалах в виде сульфидов и окисленных форм (рис. 1). В то же время, концентрации элементов Na, K (во всех конденсатах), Si, Al, V (в некоторых случаях) были более высоки в фоновом конденсате, что означает принципиальную возможность переноса элементов парогазовыми потоками в условиях окружающей среды.

Анализ конденсатов после лабораторных экспериментов показал богатый элементный состав. Основной элемент в конденсатах – кальций, затем по распространенности – Mg, Na, K (табл. 1). Другие элементы содержались в пробах в меньших концентрациях. Селен, выделяющийся среди микроэлементов, является типоморфным для парогазовых потоков Урского пиритового отвала. Ранее были показаны концентрации диметилселенида, обнаруженного как на отвале, так и в пробах вещества [7]. Относительно высокие содержания ртути также не являются неожиданными: её концентрации в твердом веществе составляют 160 – 180 г/т, а высокая летучесть ртути хорошо известна [4]. Следует особо отметить золото, цезий, вольфрам, уран и таллий, обнаруженные во всех конденсатах, а также в единичных пробах присутствовали Ta, Hf, Ti.

Корреляционный анализ показал, что между концентрацией элементов в водных вытяжках и в конденсатах существует значимая положи-

тельная корреляция: коэффициенты корреляции составили 0.99 (проба УП-1) и 0.73 (УП-2). Для данной выборки (29 элементов) $r_{0.1}$ составляет 0.47. Это означает, что именно вторичные сульфаты являются основным источником элементов в парогазовых потоках, отделяющихся от вещества отходов. Зависимость количества элемента, уходящего с парогазовой фазой, от количества того же элемента, находящегося в виде водорастворимых форм в веществе отходов, описывается степенной функцией с высокой достоверностью аппроксимации (рис. 2). В среднем, доля элементов, способных мигрировать с парогазовой фазой, составляет $\sim 0.005 - 0.01$ от общего количества элементов, находящихся во вторичных водорастворимых соединениях.

На общем фоне особо выделяется своей подвижностью Li: его количество, поступившее в конденсат, составляло 30 % от его количества в водорастворимых формах (рис. 3). В обоих случаях наиболее подвижными элементами ($\geq 1\%$ поступило в конденсат) оказались Cs, Ca, Sr, Zn, Se.

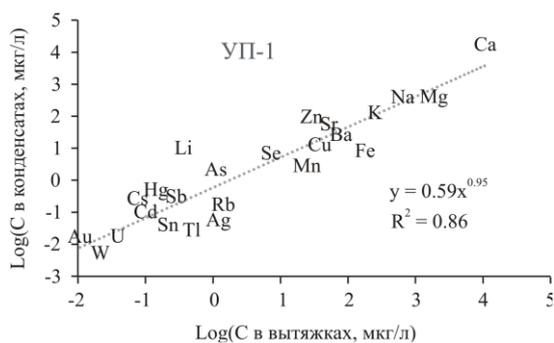


Рис. 1. Сравнение концентраций элементов в конденсатах, собранных на отвале (пробы УП-1 и УП-2) с фоновыми значениями

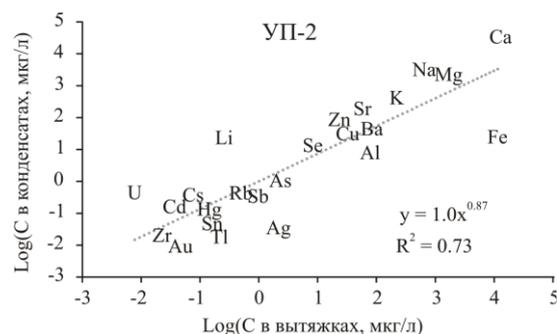


Рис. 2. Концентрации элементов в водных вытяжках из вещества отходов и конденсатах

В пробе УП-1 высокая подвижность определена у Hg, Au, As, Sb, в то время как в пробе УП-2 подвижность этих элементов была ниже. И наоборот, в пробе УП-2 к подвижным можно отнести Na, K, Mg, Cu и U. Относительно

инертными элементами в обоих случаях являются Ba, Rb, Zr, Sn, Tl, Ag, and Fe. Наиболее инертное поведение обнаруживает железо – его количество в конденсате составило $4.5 \times 10^{-2} \%$ от его количества водорастворимых форм в пробе УП-1 и $2.3 \times 10^{-3} \%$ в пробе УП-2. Резкое отличие в поведении железа от других металлов в низкотемпературном паро-газовом переносе обнаружено и описано ранее [6].

Таблица 1. Концентрации элементов в конденсатах, собранных на отвале и в лабораторных экспериментах

| Элементы | Отвал | | Эксперимент | |
|----------|-------|--------|-------------|--------|
| | УП-1 | УП-2 | УП-1 | УП-2 |
| | мг/л | | | |
| Ca | 4.0 | 2.8 | 14 | 33 |
| Mg | 0.35 | 0.035 | 0.50 | 1.9 |
| Na | 3.5 | 2.6 | 0.39 | 2.6 |
| K | 1.5 | 1.2 | 0.13 | 0.42 |
| Fe | 3.8 | 0.29 | 0.008 | 0.025 |
| Si | 1.8 | 2.2 | н.о. | н.о. |
| Al | 0.42 | 0.14 | н.о. | 0.0082 |
| Cu | 0.22 | 0.11 | 0.013 | 0.037 |
| Zn | 0.62 | 0.68 | 0.090 | 0.064 |
| Ni | 0.51 | 0.0094 | н.о. | н.о. |
| | мкг/л | | | |
| Mn | 15 | 10 | 2.8 | н.о. |
| Ba | 82 | 23 | 26 | 44 |
| Sr | 20 | 25 | 53 | 194 |
| Rb | 12 | 20 | 0.18 | 0.36 |
| Pb | 14 | 21 | н.о. | н.о. |
| Co | 25 | 10 | н.о. | н.о. |
| Cr | 100 | 4.4 | н.о. | н.о. |
| Cd | 24 | 12 | 0.10 | н.о. |
| As | 5.0 | 6.1 | 2.1 | 1.1 |
| Sb | 4.0 | 1.5 | 0.32 | 0.36 |
| Se | н.о. | н.о. | 7.2 | 12 |
| V | 7.0 | 0.6 | н.о. | н.о. |
| Mo | 95 | 12 | н.о. | н.о. |
| Sn | 10 | 13 | 0.041 | 0.048 |
| Ag | н.о. | н.о. | 0.053 | 0.031 |
| Au | н.о. | н.о. | 0.016 | 0.010 |
| Hg | н.о. | н.о. | 0.44 | 0.11 |
| Cs | н.о. | н.о. | 0.23 | 0.33 |
| W | н.о. | н.о. | 0.0056 | 0.046 |
| Tl | н.о. | н.о. | 0.029 | 0.019 |
| U | н.о. | н.о. | 0.016 | 0.45 |

Примечание: н.о. – элемент не обнаружен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате сбора и анализа конденсатов, собранных непосредственно на отвале и в лабораторных экспериментах определено, что многие химические элементы могут переноситься с паро-газовой фазой в низкотемпературных условиях окружающей среды. Установлена высокая корреляция между количеством водорастворимых форм элементов и их концентрацией в конденсатах, свидетельствующая об основном источнике летучих форм элементов – вторичных сульфатах.

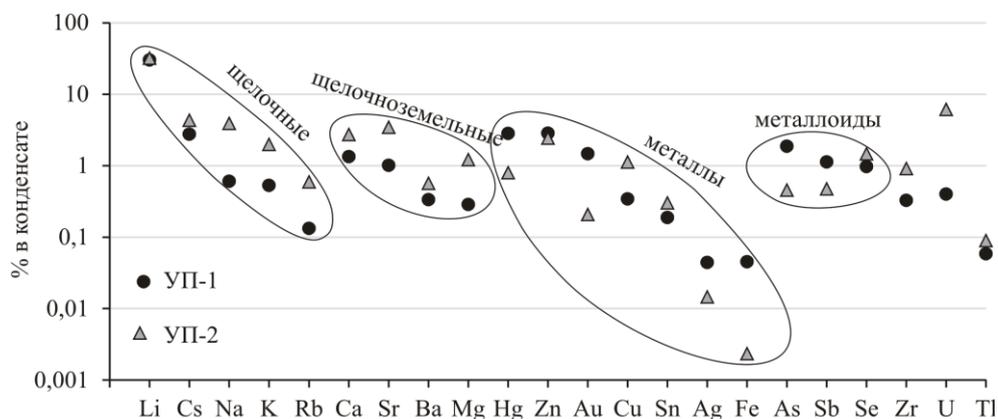


Рис. 3. Процентная доля элементов, поступивших в конденсат от общего количества его водорастворимых форм

Наиболее подвижными элементами ($\geq 1\%$ поступило в конденсат) Li, Cs, Ca, Sr, Zn, Se. В пробе УП-1 высокая подвижность определена у ртути, золота, мышьяка, сурьмы, в то время как в пробе УП-2 подвижность этих элементов была ниже. И наоборот, в пробе УП-2 к подвижным можно отнести натрий, калий, магний, медь и уран. Относительно инертными элементами в обоих случаях являются Ba, Rb, Zr, Sn, Tl, Ag особенно Fe.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-05-00126) и в рамках базового проекта ИНГГ СО РАН № 0331-2019-0031.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Мухамадиярова Р.В., Самсонов А.Е. Экспериментальные и аналитические методы исследования процессов межрезервуарного микроэлементного обмена. // Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН». М.: ИФЗ РАН. – Т. 26. - № 1. - 2008.
2. Алехин Ю.В., Фроликова М.А. Природа высокой летучести компонентов конденсированных фаз и

геохимические следствия // Вестник Отделения наук о Земле РАН - № 1 (26). 2008.

3. Бортникова С.Б., Девятова А.Ю., Шевко Е.П. и др. Перенос элементов в газо-аэрозольной фазе из отвалов Комсомольского золотоизвлекательного завода (Кемеровская обл.) // Химия в интересах устойчивого развития. - Т. 24. – 2016. - С. 11 – 22.

4. Alekhin Y., Fiazullina R., Bychkov D. Topological Analysis of Phase Equilibria in the Hg - H₂O System 2019. 16th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-16) and 13th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (1st IAGC INTERNATIONAL CONFERENCE) // E3S Web of Conferences, 98: UNSP 06001.

5. Bortnikova S.B., Yurkevich N.V., Abrosimova N.A. et al. Assessment of emissions of trace elements and sulfur gases from sulfide tailings // Journal of Geochemical Exploration. – V. 186. – 2018. – P. 256–269.

6. Bortnikova S., Yurkevich N., Devyatova A. et al. Mechanisms of low-temperature vapor-gas streams formation from sulfide mine waste // Science of the Total Environment. - V. 647. – 2019. - P. 411–419.

7. Yurkevich N., Bortnikova S., Abrosimova N. et al. Sulfur and nitrogen gases in the vapor streams from ore cyanidation wastes at a sharply continental climate, Western Siberia, Russia // Water, Air and Soil Pollution. – V. 230. –Is. 12. – 2019. – No. 307.

«Нетипичные» термы амагматических районов подвижных поясов Земли**Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С., Брагин И.В.***Геологический институт РАН, Москва, Россия, E-mail: v_lavrushin@ginras.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены примеры появления в амагматических районах Земли термальных (нетипичных) вод, которые резко отличаются от классических азотных маломинерализованных терм забайкальского типа. Эти отличия связаны с необычным газовым составом (присутствием высоких концентраций CH_4 или CO_2) или высокой минерализацией воды. В качестве примеров рассмотрены геологические и геохимические особенности формирования термальных вод Кавказского региона, Полярного Урала, Чукотки и Памира. Высказаны гипотезы о возможных причинах возникновения подобных аномалий. Они могут быть связаны с типом водовмещающих пород или могут указывать на молодой возраст гидротермальной системы. Также показано, что формирование некоторых углекислых терм может быть связано с тектоническим вскрытием пластовых углекислых напорных вод или с разрушением залежей газогидратов CO_2 .

“Atypical” terms of the amagmatic regions of the Earth’s mobile belts**Lavrushin V.Yu., Aydarkozhina A.C., Bragin I.V.***Geological Institute RAS, Moscow, Russia, E-mail: v_lavrushin@ginras.ru*

ABSTRACT: The paper considers examples of the appearance in the amagmatic regions of the Earth of thermal («atypical») waters, which differ sharply from the classical nitrogen mineralized low-mineralized terms of the «Transbaikal» type. These differences are associated with an unusual gas composition (the presence of high concentrations of CH_4 or CO_2) or high salinity of water. As examples, the geological and geochemical features of the formation of thermal waters of the Caucasus region, the Polar Urals, Chukotka and the Pamirs are considered. Hypotheses are expressed about the possible causes of the occurrence of such anomalies. They may be related to the type of water-bearing rocks or may indicate the young age of the hydrothermal system. It has also been shown that the formation of certain carbonic terms can be associated with the tectonic opening of reservoir carbonic pressure water or with the destruction of CO_2 gas hydrate deposits.

ВЕДЕНИЕ.

Теоретические представления о закономерностях локализации и об условиях формирования месторождений вод разного типа были разработаны более 60-70 лет назад (работы: А.П. Нелюбина, А.М. Овчинникова, Н.Н. Славянова, В.В.Иванова, А.Н.Огильви, Ю.А. Будзинского, А.Н. Бунеева, М.И. Врублевского, В.И. Дислера, Г.И. Буачидзе, Л.Н. Барабанова, А.П. Карасевой, И.Я. Пантелеева, С.Р.Крайнова, В.И. Кононова, Е.В. Пиннекера, С.Л. Шварцева, М.К. Курбанова и многих др.). В частности в работах В.В. Иванова, В.И. Дислера, Л.Н. Барабанова, В.И. Кононова, Г.С. Вартапяна были даны общие представления об эволюции химического состава газовой фазы минеральных вод в зависимости от активности тектономагматических процессов. По мнению этих авторов области развития азотных терм характерны для горноскладчатых (подвижных) поясов Земли, подверженных активным тектоническим движениям. Их следствием являются высокие положительные скорости горообразования, активизация и раскрытие глубинных разломов, повышенный фон сейсмичности и т.п. При активизации магматических процессов в газовом составе вод начинает доминировать углекислота. В таких районах в зависимости от возраста магматических проявлений, а также от удален-

ности выходов минеральных вод от вулканических центров углекислые воды могут быть как холодными (этот тип преобладает в областях развития неоген-четвертичного вулканизма), так и термальными (в районах развития современного вулканизма).

В рамках данной схемы традиционно считается [1], что классическим представителем азотных термальных вод являются азотные маломинерализованные термы «байкальского» типа, которые часто ассоциируются с гранитными массивами. Для них характерно преобладание азота в газовой фазе (N_2 до 95-98%), высокая температура воды (до 100 °С), низкая минерализация (< 0.5 г/л), рН > 8.0 и $\text{HCO}_3\text{-Na}$ -тип воды. Согласно результатам исследований В.И. Дислера, Е.В. Пиннекера, С.Л. Шварцева и др. солевой и газовый состав «забайкальских» терм формируется исключительно за счет процессов выщелачивания водовмещающих пород потоком пресных инфильтрационных вод атмосферного генезиса. При этом азот в составе их газов имеет в основном атмосферное происхождение.

Вместе с тем наряду со слабоминерализованными («типичными») азотными термами в амагматических районах Земли также встречаются термальные воды, в газах которых доминируют другие газы (CH_4 или CO_2) или их ми-

нерализация вне зависимости от газового состава может достигать первых десятков г/л. Такие воды встречаются на Чукотке, Памире, Кавказе, в Приморье и других районах Альпийско-Гималайского и Тихоокеанского подвижных поясов Земли. Такие «нетипичные» термы нарушают общую «стройную» схему эволюции газового и солевого состава вод и их появление каждый раз требует каких-либо специальных объяснений.

Например, авторы классификации термоминеральных вод [4, 5] с целью преодоления отдельных противоречий в этой области ввели термин - «береговые» термы. С его помощью они пытались объяснить высокую минерализацию термальных вод Чукотки и Малого Кавказа участием в их солевом составе современных или древних морских вод.

Однако проведенные позднее исследования не выявили признаков существенного взаимодействия этих флюидных систем на уровне компонентов водного баланса с водами современных или древних морских водоемов [12].

Целью данной работы являлось выяснение возможных причин и характерных геологических обстановок появления терм нетипичного состава.

МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются естественные выходы термальных вод, резко отличающиеся по каким-либо геохимическим характеристикам от терм забайкальского типа и локализованные в районах, где отсутствуют проявления четвертичного или современного магматизма. К таким районам относятся многие районы Кавказского региона (Северное Предкавказье, Восточный Кавказ, восточная часть южного склона Большого Кавказа, северо-восточная часть Малого Кавказа (Талыш)), Памир, Чукотка, Полярный Урал и др.

НЕТИПИЧНЫЕ ТЕРМЫ АЗОТНОГО ИЛИ МЕТАНОВОГО ТИПА

К этой группе относятся термы, в газах которых доминирует метан и/или их минерализация существенно превышает 0.5-1 г/л.

КАВКАЗСКИЙ РЕГИОН

Здесь термальные воды необычного состава известны на *восточном фланге горного сооружения Большого Кавказа* – на его северном и южном склонах. Термальные источники (более 20) встречаются в горных районах Дагестана, Северной Осетии и Азербайджана. Все они выходят в горных районах с высокой расчлененностью рельефа – перепад высот между местами выходов термальных вод и окружающими их горными хребтами часто составляет более 1-

1.5 км. Водовмещающими породами, как правило, являются терригенные (флишоидные) отложения ранней-средней юры, залегающие на кристаллическом фундаменте (граниты и гнейсы) палеозойского возраста.

Температура вод варьирует от 26 до 62 °С. Геохимической особенностью этих вод является присутствие в составе газов больших количеств метана, доля которого достигает в некоторых водопроявлениях 85-94 %. Минерализация вод варьирует от 1 до 6 г/л. Чаще всего они относятся к $\text{HCO}_3\text{-Na}$ типу, но также встречаются и воды $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ типа. Температуры флюидогенерации по кварцевому геотермометру варьируют в узком диапазоне значений от 72 до 96 °С. Для почти всех источников этой части Кавказа характерны коровые значения $^3\text{He}/^4\text{He}$ ($< 10 \times 10^{-8}$). Исключение составляют только воды Нижнего Кармадона (респ. Осетия), где значение $^3\text{He}/^4\text{He}$ из-за близости к вулкану Казбек достигают 27×10^{-8} [7].

Другим районом проявления «нетипичных» терм в Кавказском регионе является *Талышская горная* система, образующая северо-восточное обрамление Малого Кавказа, известна проявлениями термальных вод. Здесь известно 3 крупные группы мощных термальных источников, которые приурочены к северным предгорьям Талыша. По своему положению эти источники ближе всего соответствуют понятию «береговые» термы, поскольку их места выходов локализованы вблизи границы горного сооружения с прибрежной равниной Каспийского моря. Выходы термальных вод связаны с вулканогенными и вулканогенно-осадочными комплексами палеогена и мио-плиоцена. Считается [2], что Талышская складчатая зона представляет собой область мощного проявления щелочно-базальтового вулканизма в палеогене и неогене, которая трактуется как зона задугового рифтогенеза.

Температура вод варьирует от 40 до 63 °С. Особенностью их газового состава является то, что собственно азотным составом газов ($\text{N}_2 = 96\text{-}98\%$) характеризуются только 2-е из трех групп источников, входящих в Астаринскую и Ленкораньскую группы. Третья группа – Масалинская, отличается метановым или азотно-метановым составом газовой фазы [8]. Все термы Талыша относятся к Cl-Na-Ca типу. В большинстве случаев их минерализация варьирует от 14 до 27.5 г/л и только в источниках Ленкораньской группы она составляет около 4 г/л. Отличительной особенностью газового состава этих терм является высокая примесь мантийного гелия – $^3\text{He}/^4\text{He} = 200\text{...}400 \times 10^{-8}$. Поэтому на первый взгляд кажется, что основным фактором термической активности являются

магматические проявления. Однако какие-либо другие геохимические признаки присутствия вулканогенных газов, судя по значениям $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ в составе CO_2 , CH_4 , и N_2 , здесь полностью отсутствуют [8]. Поэтому было высказана гипотеза, что источником мантийного гелия являются водовмещающие вулканиды, из которых он выщелачивается вместе с другими компонентами солевого состава. Этот вывод подчеркивается и умеренными значениями Si-температур флюидогенерации, которые во всех источниках варьируют от 80 до 90 °С.

ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ

Азотные *термы гряды Чернышова* можно также отнести к группе нетипичных терм, т.к. они имеют несколько повышенную минерализацию (от 1.5 до 2.5 г/л) и азотный состав газовой фазы. Несмотря на относительно невысокие температуры воды - от 15 до 27 °С (ис. Пымва-Шор). Здесь насчитывается 7 естественных источников, и они являются самыми северными термами Европейской части РФ. Их формирование происходит в известняках палеозойского возраста. Воды в основном относятся к Cl-Na-Ca типу. Si-температуры их формирования оцениваются в диапазоне 35-52 °С [11]. Гелий в газах этих источников характеризуется коровыми значениями от 2.5 до 9.7 ($\times 10^{-8}$), что полностью исключает возможность участия магматических источников вещества и тепла в формировании этих вод.

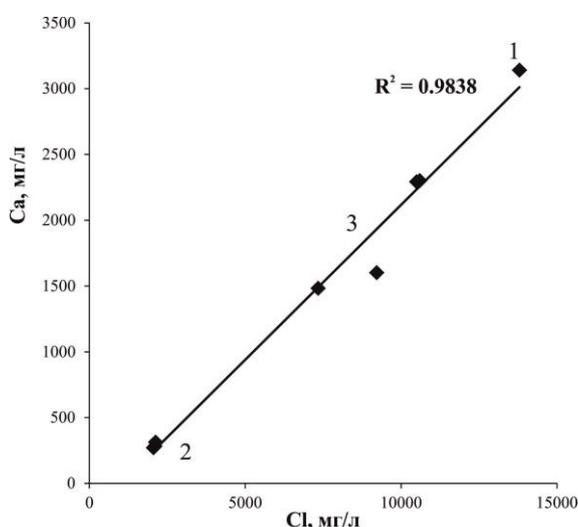


Рис. 1. Соотношение концентраций хлора и кальция в солевом составе азотно-метановых терм Тальша. 1-3 группы источников: 1 – Астаринская, 2 – Ленкоранская, 3 – Масаллинская

ЧУКОТКА

Другой крупной зоной развития нетипичных терм является северо-восточная часть Чукотки. Здесь насчитывается более 15 групп термальных источников с температурами воды от 15 до 97 °С, газифицирующихся в основном азотом, реже углекислотой. Большинство источников выхо-

дит вблизи берега моря на низких абсолютных отметках. Но и в удаленных от моря на 40-50 км очагах разгрузки их высотные отметки обычно ниже +100 м. Перепад высот между выходами источников и окружающими холмами, как правило, не превышает 400-600 м. Формирование вод в основном происходит в кислых вулканогенных вулканогенно-осадочных и терригенных осадочных породах мелового возраста. В северных районах Чукотского полуострова водовмещающими породами являются древние гранито-гнейсы архейского возраста. В центральной части полуострова часть источников ассоциируется с Колоченско-Мичигменская рифтовой зоной [6]. Важной особенностью Чукотского региона, влияющей на гидрогеологические условия формирования вод является наличие многолетней мерзлоты, мощность которой может варьировать от первых десятков до нескольких сотен метров. Поэтому вопрос об источниках водного питания данных терм остается весьма дискуссионным. Величина общей минерализации вод варьирует – от ~1,5 г/л в Сенявинских и Аракамченских источниках до ~20 г/л в Чаплинских и Дежневских, и даже до 34 и 36,5 г/л в Оранжевых и Нэшкенских источниках. Несмотря на это большого разнообразия химических типов минеральных вод на Чукотке не отмечается [12]. Практически все воды относятся к Cl-Na-Ca типу. При этом создается впечатление, что все воды Чукотского полуострова являются продуктами разбавления рассольных вод Cl-Na-Ca типа (рис. 2). Температуры формирования вод по Si-геотермометру варьируют от 75 до 145 °С.

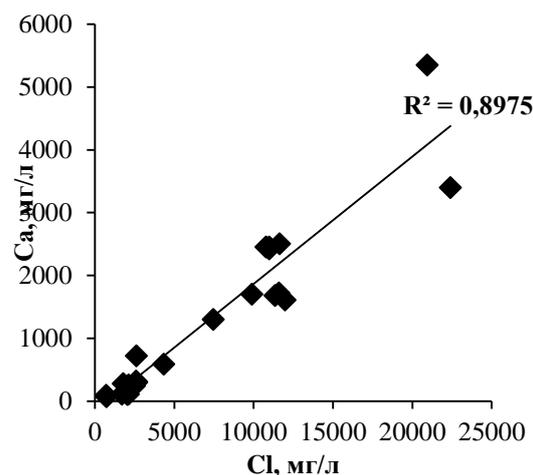


Рис. 2. Соотношение концентраций ионов Ca и Cl в солевом составе термальных вод Чукотки

УГЛЕКИСЛЫЕ НЕТИПИЧНЫЕ ТЕРМЫ

В эту группу попадают термальные воды, в газах которых доминирует углекислота, но генетическая связь термальной активности с вулканическими проявлениями вызывает сомнение или она отсутствует.

КАВКАЗСКИЙ РЕГИОН

В пределах Большого Кавказа локализуется область холодных углекислых вод с температурами воды от 3 до 10-15 °С. Большинство углекислых источников локализуется вокруг вулканических центров плиоцен-четвертичного возраста. На более чем 350 холодных углекислых источников здесь приходится только 5 термальных. Три из которых с температурой воды от 15 до 22 °С локализуются вокруг вулкана Эльбрус. Еще один с t до 42 °С (ист. Провал) располагается в районе КМВ на склоне плиоценового лакколита г. Машук. Последний термальный источник – Верхне-Кармадонский располагается у северного подножья вулкана Казбек. Из этих источников, по крайней мере, надежно можно отнести к «нетипичным термам» только один - источник Провал. Ранее его приводили в качестве примера сохранившейся вулканической/термической активности лакколитов КМВ [10]. Однако измерение температур в скважинах КМВ показало [9], что признаки термической активности в районе лакколитов КМВ не обнаруживаются (рис. 3). А появление термальных вод на склоне горы можно объяснить наличием здесь разломного нарушения, вскрывающего высоконапорные воды мелового водоносного горизонта.

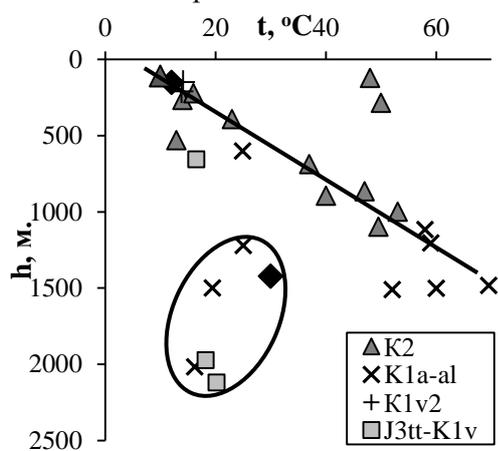


Рис. 3. Температуры вод в скважинах КМВ, пробуренных на мезозойские водоносные горизонты

Также стоит заметить, что и углекислые термы Верхнего Кармадона могут быть не связаны с магматической активностью вулкана Казбек. На первый взгляд, на связь с этим вулканическим центром указывает присутствие мантийного гелия ($^3\text{He}/^4\text{He} = 190 \times 10^{-8}$) в их газах. Однако также следует принимать во внимание, что, во-первых, это единственная в данном районе Большого Кавказа группа естественных источников со столь высокой температурой (до 54 °С). Температура остальных источников Казбекского района, даже с еще большими значениями $^3\text{He}/^4\text{He}$ (до $300 \dots 600 (\times 10^{-8})$) не превышает 10-15 °С. Во-вторых, эта группа распо-

лагается на линии тектонического нарушения, по простиранию которого в 10 км к северу находится Нижне-Кармадонское месторождение термальных вод. В отличие от углекислых газов Верхнего Кармадона, в газах Нижнего доминируют исключительно метан и азот ($^3\text{He}/^4\text{He} = 27 \times 10^{-8}$). Создается впечатление, что состав газовой фазы термальных вод Кармадонского ущелья, указывающий на связь с молодым вулканизмом, в данном случае имеет вторичное значение в сравнении с геологической обстановкой, обеспечивающей формирования термальных вод (наличие разлома транскавказского простирания).

ЧУКОТКА

В пределах Чукотского полуострова известно не менее 4-х групп углекислых источников. Они располагаются в центральной части области распространения азотных термальных вод Чукотки (см. выше). Хотя их температуры и не столь высоки (7...15 °С), но, учитывая повсеместное развитие здесь вечной мерзлоты, термальность этих водопроявлений сомнений не вызывает. Проявления четвертичного вулканизма в пределах Чукотского полуострова достоверно не установлены [13]. Тем не менее, недалеко от восточного побережья Чукотки в Беринговом море на о. Св. Лаврентия расположен плейстоцен-голоценовый базальтовый щитовой вулкан Кукулиджит Маунтинс. Поэтому полностью исключить влияние четвертичного вулканизма на формирование углекислых вод здесь нельзя. Надо так же отметить, что значения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в углекислых газах этой части Чукотки, как правило, почти такие же, как и в азотных газах ($65 \dots 88 \times 10^{-8}$). Только в Нэльпыгенвеевском углекислом источнике отмечено максимальное значение $^3\text{He}/^4\text{He}$ для Чукотского полуострова – 177×10^{-8} . Однако этот источник характеризуется минимальной температурой (7 °С).

Мы предполагаем, что формирование термальных вод Чукотки, богатых углекислотой, вероятно, не связано с проявлениями вулканогенной термической активности. По-видимому, в данном регионе процесс формирования термальных флюидных систем, развивающийся по сценарию формирования азотных терм, накладывается на горизонты вод, богатых углекислотой. Длительному сохранению углекислых вод в пластовых условиях может способствовать вечная мерзлота – идеальный флюидоупор, обеспечивающий сохранение CO_2 в пластовых водах. Также формирование термальных углекислых источников Чукотки может быть связано с взаимодействием термальных азотных вод с залежами газогидратов углекислоты. Концен-

тратором углекислоты в данном случае может являться та же толща вечной мерзлоты. При этом углекислота изначально могла иметь вулканогенное происхождение. Надо заметить, что газогидраты CO_2 образуются в более мягких P-T-условиях, чем газогидраты CH_4 . Поэтому они могут легко образовываться и долгое время оставаться стабильными при наличии вечной мерзлоты в диапазоне глубин от 100 до 500 м (рис. 4).

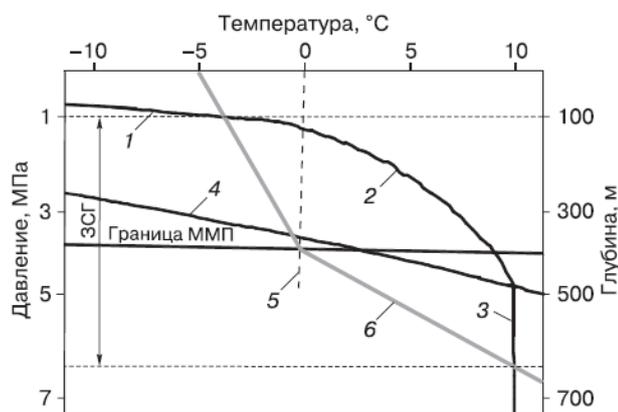


Рис. 4. Термодинамические условия существования гидрата CO_2 по [14]. Условные обозначения: 1 – линия фазового равновесия между газом CO_2 , гидратом CO_2 и льдом; 2 – линия фазового равновесия между газом CO_2 , гидратом CO_2 и водой; 3 – линия фазового равновесия между жидким CO_2 , гидратом CO_2 и водой; 4 – линия фазового равновесия между жидким CO_2 и газом CO_2 ; 5 – линия фазового равновесия вода–лед; 6 – температурная кривая; сокращения: ЗСГ – зона стабильности газогидрата; ММП – многолетне-мерзлые породы

При взаимодействии термальных вод с пластовыми газогидратами термальные воды будут обогащаться «вулканогенной» углекислотой (поскольку она и была там законсервирована). Однако при этом температура вод будет существенно снижаться, за счет экзотермического процесса разложения газогидратов.

Такая гипотеза имеет право на существование, поскольку именно углекислые источники Чукотки характеризуются минимальными температурами воды. При этом влияние на их температуру процесса адиабатического расширения газов маловероятно – газоотделение в них постоянное, но не бурное.

ПАМИР

На Памире известны как месторождения типичных высокотермальных азотных терм (например, месторождение Жиланды, $t = 80^\circ\text{C}$), так и углекислых термальных вод. Температура последних меняется от 30 до 65 $^\circ\text{C}$. Характерной чертой памирских углекислых источников являются их высокие дебиты. Самым высокотемпературным углекислым источником явля-

ется Гарм-Чашма. При этом в газах этого источника содержится очень небольшая примесь мантийного гелия ($^3\text{He}/^4\text{He} = 15...25(10 \times 10^{-8})$) [15]. Эти значения мало отличаются от значений $^3\text{He}/^4\text{He}$ в азотных газах близлежащего месторождения Джиланды (10×10^{-8}). Хотя сведения о широком развитии четвертичного вулканизма на Памире отсутствуют, но значения $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 этих газов ($-4.5...-5.3\text{‰}$) все же указывают на возможную примесь вулканогенной CO_2 . Таким образом, в пределах Памира имеется серия термальных углекислых источников, но изотопно-гелиевые данные не указывают на какую-то экстраординарную мантийную активность [15].

Можно предполагать, что тепловая активность углекислых вод Памира не связана с проявлениями новейшего вулканизма. В этом случае термальность вод обеспечивается по механизму формирования азотных терм, для которого необходимо наличие протяженных трещинных систем, обеспечивающим проникновение вод на глубины ~1.5-3 км. Эти воды могут ассимилировать углекислые флюидные системы, меняя свой азотный состав газов на углекислый.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Конечно перечень приведенных в данной работе примеров «нетипичных» терм, встречающихся в амагматических районах Земли, является далеко не полным. Тем не менее, на наш взгляд, они характеризуют «типичные» отличия вод от азотных терм забайкальского типа. Они могут затрагивать как особенности газового, так и солевого состава термальных вод.

Доминирование метана в составе отдельных терм может быть легко объяснено. Если их формирование происходит в толщах осадочных пород, насыщенных органикой, то присутствие этого газа находит вполне закономерное объяснение. Выявить связь некоторых углекислых терм с глубокой циркулирующей вод, а не с источниками вулканогенного тепла значительно сложнее. В данном случае пониманию альтернативных схем формирования таких вод «мешают» существующие классические представления о направленности эволюции газового состава вод в связи с активизацией тектономагматических процессов [3, 4]. Например, мы предполагаем, что в некоторых случаях помимо гидрогеологических факторов могут оказывать влияние на формирование углекислых терм и газогидраты CO_2 . Участие этих образований в формировании углекислых вод ранее ни как не учитывалось.

Другой важной чертой, позволяющей отнести термальную воду к классу «нетипичных» терм является их минерализация. При этом неболь-

шие превышения минерализации (до 1-3 г/л) могут быть связаны, в том числе, и с процессами формирования содовых вод (как в забайкальских термах). Однако, например, на Восточном Кавказе такие воды генетически связаны не с гранитными массивами, а со сланцеватыми толщами ранней-средней юры, что в большей степени роднит эти воды с содовыми водами нефтематеринских толщ. Остальные случаи высокой минерализации вод (Талыш, Чукотка) связаны с водами Cl-Na-Ca типа, которые совершенно справедливо связывают с древними седиментационными водами осадочных бассейнов [5]. Вместе с тем, тут возникает противоречие – в водном балансе таких терм, судя по данным исследования изотопного состава воды, доминируют инфильтрационные воды. Конечно, причины высокого содержания солей необходимо рассматривать в каждом конкретном случае. Вероятно, в некоторых случаях высокая минерализация вод может указывать на малый возраст термальной системы – инфильтрационные воды еще не в полной мере промыли водовмещающие породы от присутствующих в них ранее седиментационных рассолов. Поэтому появление таких терм возможно в областях активного горообразования, тем более там, где водовмещающие породы представлены осадочными образованиями. Повидимому, так можно объяснить высокую минерализацию азотных и метановых терм Талыша, Большого Кавказа и Полярного Ураза.

Сложнее дело может быть с объяснением происхождения высокоминерализованных терм Чукотки. Здесь отсутствуют значительные перепады высот между местами разгрузки и потенциальными областями питания. Кроме того, из-за наличия толщи многолетней мерзлоты, являющейся естественным водоупором, представления о водном питании этих терм весьма неоднозначны. Области их питания традиционно связываются с подрусловыми таликами. Хотя конечно трудно представить, чтобы поверхностные воды проникали на глубину 2-3 км в толщу пород в относительной близости от очагов их разгрузки.

Конечно, некоторый вклад в формирование напорных систем и солевого состава вод могут внести и криогенные процессы (в качестве фактора увеличения напоров при промерзании и вымораживании солей при льдообразовании). Однако это кажется маловероятным. Скорее вечная мерзлота обеспечивает хорошую сохранность высокоминерализованных вод от их быстрого разбавления пресными инфильтрационными водами. Впрочем, принимая во внимание относительно высокий фон сейсмичности Чукотского полуострова, нельзя и здесь исклю-

чить того, что тут мы тоже имеем дело с молодыми термальными системами.

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что высказанные в данной работе взгляды не дают окончательного решения проблемы генезиса «нетипичных» по какому-либо параметру термальных вод, встречаемых в амагматических районах Земли. Скорее, представленные материалы иллюстрируют то, что в теории формирования термальных вод существуют еще нерешенные или дискуссионные вопросы, на решения которых могут быть направлены силы исследователей. Одним из таких направлений является изучение возраста существования флюидных систем. Кроме того, несомненный интерес вызывают углекислые воды с низкими значениями $^3\text{He}/^4\text{He}$, которые исключают возможность активного участия мантийных дериватов в формировании мощных потоков углекислоты и тепла. С этим направлением также сочетается и проблема роли газогидратов углекислоты в процессах формирования месторождений углекислых вод в районах, где магматическая деятельность давно прекратилась.

Благодарности: исследование терм Кавказа и Чукотки выполнено при финансовой поддержке РФФИ грант № 20-05-00727, исследование минеральных вод Памира проведено при поддержке РНФ грант № 18-17-00245.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. М.: «Геоминвод», 1968, 323 с.
2. Геология Азербайджана. Т. IV. Тектоника. Баку: Nafta-Press, 2005. 506 с.
3. Дислер В.Н. Возможные направления эволюции углекислых вод и азотных терм областей новейшего горообразования // Бюлл. МОИП. 1971. Т. XLVI (3). С. 114-124.
4. Иванов В.В. Генетическая классификация минеральных вод земной коры // В кн.: Вопросы гидрогеол. мин. вод. М. Тр. ЦНИИК и Ф, 1977, т. 34. С. 3-58.
5. Иванов В.В. Закономерности распространения и формирования термальных вод дальнего востока СССР // Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР. М.: ЦНИИКиФ Мнздрав СССР. 1960. С. 171-262.
6. Имаев В.С., Имаева Л.П., Козьмин Б.М., Гунбина Л.В., Макки К., Фуджита К. Сейсмичность и современные границы плит и блоков северо-восточной Азии // Геотектоника. 2000. №4. С. 44-51.
7. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления / Тр. ГИН РАН вып. 599. Отв. ред. Б.Г.Поляк – М.: ГЕОС, 2012. 348 С.
8. Лаврушин В.Ю., Исафилов Ю.Г., Поляк Б.Г., Покровский Б.Г., Буякайте М.И., Каменский И.Л. Условия формирования термоминеральных вод Талышской складчатой зоны Малого Кавказа (Азербайджан) по изотопно-химическим данным ($^3\text{He}/$

- ^4He , $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, δD и $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) // Литол. и полезн. ископ., 2018. № 1. С. 58-82.
9. Лаврушин В.Ю., Лисенков А.Б., Айдаркожина А.С. Генезис Эссентукского месторождения углекислых вод (Северный Кавказ) // Геохимия, 2020. Т. 65. № 1. С. 77–91.
10. Макаренко Ф.А. Геотермические условия района Кавказских минеральных вод. Тр. ЛГПИ АН СССР, т.1. 1948. С.171-211.
11. Митюшева Т. П., Лаврушин В. Ю., Поляк Б. Г. Изотопный состав вод минеральных источников северного Предуралья // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых. Томск: Изд-во НТЛ, 2012. С. 332-336.
12. Поляк Б.Г., Дубинина Е.О. Лаврушин В.Ю., Чешко А.Л. Изотопный состав воды гидротерм Чукотки // Литол. и полезн. ископ., 2008. N. 5. С. 480–504.
13. Поляк Б.Г., Лаврушин В.Ю., Чешко А.Л., Прасолов Э.М., Каменский И.Л. Новейшая тектономагматическая активизация Колочинско-Мечигменской зоны Чукотского полуострова (по данным о составе газов гидротерм) // Геотектоника. 2010. № 6. С. 102-114.
14. Чувиллин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидрата CO_2 в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли, 2009. Т. XIII. № 3. Сс. 70–79.
15. Шариф-Заде В. Б., Верховский А.Б., Локтев В.А. Изотопы благородных газов в азотных термальных и углекислых водах Южного Памира // Геохимия, 1988. N 8. С. 1187-1198.

Механизмы взаимодействия, состояние равновесия и направленность эволюции системы природные воды - основные и ультраосновные породы (на примере регионов Восточной Сибири)

Лепокурова О.Е.^{1,2}, Трифонов Н.С.^{1,2}, Борзенко С.В.³, Алексеев С.В.⁴, Алексеева Л.П.⁴, Зиппа Е.В.¹, Дребот В.В.^{1,2}

¹Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск, Россия, E-mail: LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

³Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия

⁴Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия

АННОТАЦИЯ: Описываются результаты выполнения 3-х летнего проекта РНФ по изучению природных вод преимущественно Восточной Сибири на разных этапах их взаимодействия с основными и ультраосновными породами. По каждому объекту приведены данные по химическому и изотопному составу вод, минерально-геохимическим характеристикам пород, проведены физико-химические расчеты равновесий в системе вода-порода, на основе чего выделены разные геохимические типы вод на определенном этапе взаимодействия вода-базальты с определенным набором вторичных минералов и особенностями среды, разработаны схемы формирования вод. Полученные результаты согласуются с развиваемой концепцией С.Л. Шварцева, описывающей суть эволюции системы вода-порода в постоянной неравновесности вод относительно эндогенных минералов основного состава, что обеспечивает разнообразие химического состава вод и вторичных минералов.

The interaction mechanisms, the equilibrium state and the evolution trend of the natural waters - basic and ultrabasic rocks system (on the example of Siberian Platform areas)

Lepokurova O.E.^{1,2}, Trifonov N.S.^{1,2}, Borzenko S.V.³, Alexeev S.V.⁴, Alexeeva L.P.⁴, Zippa E.V.¹, Drobot V.V.^{1,2}

¹Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk, Russia, E-mail: LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

³Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia

⁴Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk, Russia

ABSTRACT: The results of the 3-year RSF project of the study of natural waters, in predominantly Eastern Siberia, at different stages of their interaction with basic and ultrabasic rocks are presented. For each object, the water chemical and isotopic composition data, the rocks - mineral and geochemical characteristics are given, physicochemical calculations of the equilibria in the water-rock system are carried out. Based on the obtained data, the different geochemical types of water at a certain stage of water-basalt interaction with a certain secondary minerals complex are identified and environment characteristics, schemes of water formation have been developed. The results are in agreement with the S.L. Shvartsev's concept, describing the essence of the water-rock system evolution in constant water disequilibrium relative to the endogenous minerals of the basic composition that provides a variety of water chemical composition and secondary minerals.

ВВЕДЕНИЕ

Тема была предложена С.Л. Шварцевым для проекта Российского научного фонда (РНФ), который был поддержан, но, к сожалению, в связи со смертью так и не доведен им до конца. Работа была продолжена его учениками при участии 4-х организаций: ТФ ИНГГ СО РАН, ТПУ, ИЗК СО РАН и ИПРЭК СО РАН. Результаты этого совместного исследования кратко представлены в настоящей статье.

Ранее С.Л. Шварцевым [2–5] было показано, что равновесие подземных вод невозможно, прежде всего, с минералами базальтов, которые изначально образовали нашу планету. В этой связи перед нами встала задача – выявление более детальных механизмов эволюции систе-

мы вода-базальты за геологически длительный отрезок времени, изучение характера равновесия и его изменение во времени, направленности эволюции этой системы, механизмов, контролирующих ход такой эволюции, выявление ее результатов.

Достижимость решения поставленной проблемы определяется тем, что на Сибирской платформе и в Забайкалье широко развиты основные и ультраосновные породы, а также соленые воды и крепкие рассолы, т.е. более поздние стадии взаимодействия. Кроме того, в Забайкалье широко развиты термальные азотные и углекислые воды, которые хотя относятся к маломинерализованным, но взаимодействуют с породами в течение длительного времени, что подтверждает их температура, изотопный со-

став воды и содержание некоторых растворенных элементов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В 2017–2019 гг основными объектами стали: 1) сверхкрепкие рассолы Якутии (кимберлитовая алмазоносная трубка «Удачная», а также Оленекский артезианский бассейн в целом, и соседние Ангаро-Ленский и Тунгусский бассейны) и 2) соленые озера Восточного Забайкалья. Дополнительно были изучены атмосферные, речные, подземные воды и холодные углекислые воды этого же региона. Также в круг наших исследований вошел еще один незаявленный объект – 3) воды Восточной Тувы: холодные углекислые, термальные углекислые и азотные термы. На объектах 2–3 широким распространением пользуются покровные базальты кайнозойского возраста. Объектами, не попадающими на территорию Восточной Сибири и напрямую не относящимися к основным и ультраосновным породам, были – 4) Кузбасс и 5) провинция Цзянси (Китай). Уникальные высокоминерализованные содовые воды угольных бассейнов Кузбасса необходимы нам для понимания механизма формирования разного состава вод, поскольку они занимают промежуточное положение между верхними пресными $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ и нижними солеными Cl-Na водами. Углекислые и азотные термы провинция Цзянси мы рассмотрели для сравнения с термами нашего региона. Обзорная схема расположения объектов 1–5 представлена на рис. 1. За три года полномасштабные полевые работы были проведены на территории кимберлитовой трубки «Удачная» (2017–2018 гг), Восточного Забайкалья (2017–2019 гг), точно Кузбасса, Китая и Тувы. Всего было проанализировано 283 пробы воды на полный химический анализ, а также 143 – на ICP-MS, 68 – на газовый состав, 103 – на изотопы воды (δD , $\delta^{18}\text{O}$), 112 – на водорастворенный углерод ($\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ и $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$), а также точно $^3\text{He}/^4\text{He}$, $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-}, \text{S}^{2-})$, $\delta^{37}\text{Cl}$, $\delta^{81}\text{Br}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Rn. Изучено 36 образцов пород на классический петрографический, рентгеноструктурный, рентгенофлуоресцентный анализы, растровой электронной микроскопией, совмещенной с микронзондовым анализом, и ICP-MS.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты исследований показали, что изученные воды разных объектов отличаются большим разнообразием состава (табл. 1): от ультрапресных (9 мг/л) до крепких рассолов (>500 г/л), от сильно кислых (pH 3,1) до сильно щелочных (pH>10), по составу $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Na}$, Cl-Na , Cl-Ca , в озерах Забайкалья появляются также воды $\text{SO}_4\text{-Na}$ типа, также для вод характерен разнообразный газовый (азотный,

углекислый, метановый) и органический (с высоким и низким содержанием РОВ) состав, встречаются холодные и термы.

При некоторых начальных различиях в природных факторах (геолого-гидрогеологических условиях, особенностях климата, среды и т.д.), для вод разных объектов характерно разное время взаимодействия с породой, на что мы и делали акцент в данном проекте. С учетом выше изложенного, для нас было важным выяснить характер равновесия вод с минералами вмещающих пород.



Рис. 1. Обзорная схема расположения объектов исследования 1–5

Для этого использовался ПК HydroGeo (Букаты, 2002), где вводились данные по химическому составу вод и среды, с настройкой системы по составу пород. В соответствии с известными методиками, основы которых разработаны Г.М. Гаррельсом и Ч.Л. Крайстом (1965), были построены диаграммы равновесий в системе вода – различные первичные и вторичные минералы. Здесь для удобства и сокращения объема приведем обобщенные диаграммы (рис. 2 и 3) с нанесением данных по составу вод (наиболее характерные пробы) по всем объектам.

Результаты показали, что пресные $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ воды (атмосферные осадки, речные и подземные воды зоны активного водообмена, большинство углекислых), при общей неравновесности к исходным породам, уже равновесны с глинистыми минералами: каолинитом, иллитом, частью монтмориллонитов; но неравновесны с карбонатными минералами.

Солоноватые $\text{HCO}_3\text{-Na}$ воды (азотные термы, воды угольных отложений зоны замедленного водообмена, часть углекислых терм, озерные) равновесны с кальцитом и частью с другими карбонатами. Из равновесных алюмосиликатных минералов у содовых вод добавочно появляются хлориты, альбит, реже мусковит и микроклин.

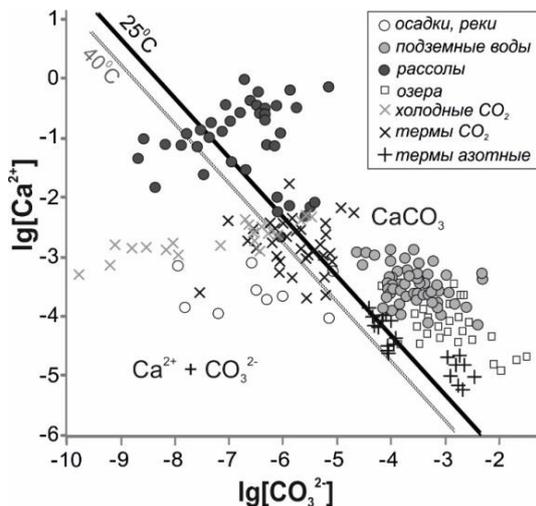


Рис. 2. Равновесие природных вод всех изученных объектов с кальцитом (см. условные обозначения к рис. 2).

Немного сложнее картина с Cl-Na и Cl-Ca рассолами Якутии. Из-за низкого значения pH часть соленых вод не достигает равновесия с карбонатами. Однако в некоторых случаях достигается равновесие к солям, например, к целестину и галиту (рис. 4). Как можно увидеть (рис. 4а), насыщены относительно SrSO₄ большинство Cl-Na вод. К NaCl достигают равновесия только Cl-Ca рассолы.

Все проведенные термодинамические расчеты совпали с полученными минералого-геохимическими данными. Отобранные в Забайкалье базальты и оливиновые долериты состоят из плагиоклазов (40-70%), оливина (5-15%), пироксена (3-28%), вулканического стекла (до 30%), санидина (иногда до 23%). Акцессорные минералы – магнетит (3-10%). Вторичные минералы селадонит, иддингсит, боулингит, кальцит, хлорит (следы – 2%) и гидроокислы железа. В шлифе на рис. 5 видно, как по оливину развивается вторичный минерал – иддингсит, представляющий собой смесь монтмориллонита и хлорита с примесью гётита и кварца.

По данным растровой электронной микроскопии также были установлены ильменит, гематит, кальцит, доломит, сидерит, хлорит, гидрослюда, глинистые минералы (рис. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, наши исследования доказали, что воды от пресных до рассолов, от HCO₃-Ca, HCO₃-Na (содовых) до Cl-Na и Cl-Ca, холодных и термальных, азотных, углекислых и метановых, на всем пути своей эволюции остаются всегда неравновесными относительно исходных минералов основного состава (Ca-Mg-Fe эндогенные алюмосиликаты: основные плагиоклазы, роговые обманки, эпидот, пироксен, оливин и т.д.), иногда достигая равновесия к кислым (Na-K: альбит, мусковит, микроклин)

исходным минералам. Общее направление такой эволюции стрелкой показано на рис. 3г. К анортиту равновесия так и не наступает. Это неравновесное состояние и является результатом столь широкого разнообразия как вод, так и вторичных минералов.

С учетом всех полученных данных: по составу вод, по составу вторичных минералов, особенностям среды, выделены 4 геохимических типа вод и 5 подтипов (табл. 2).

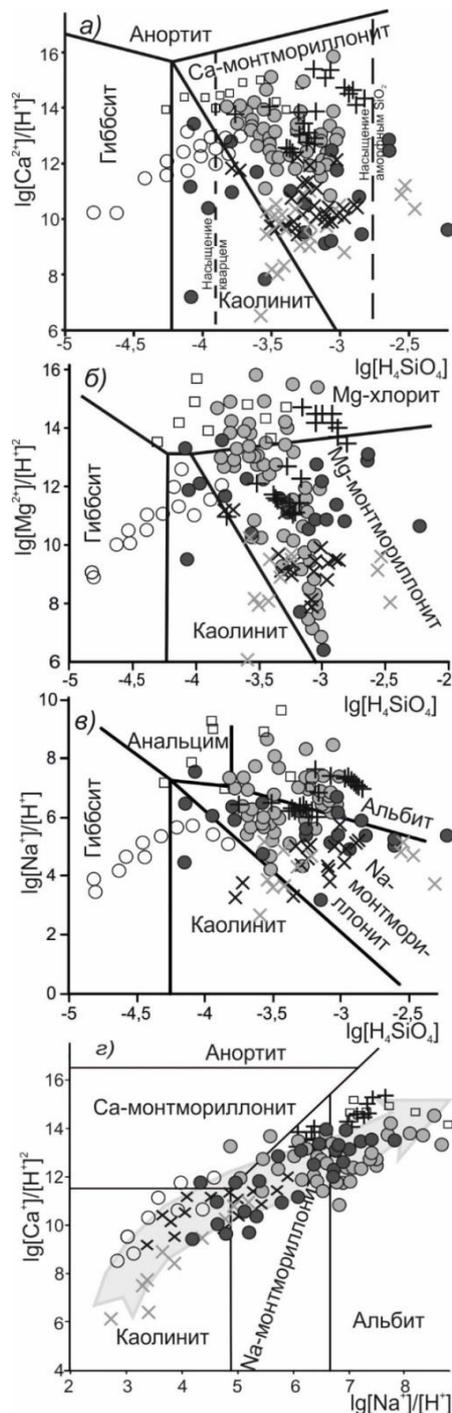


Рис. 3. Диаграммы равновесия кальциевых (а), магниевых (б), натриевых (в), кальциево-натриевых (г) алюмосиликатных минералов при 25°C с нанесением данных по составу вод объектов исследований

Таблица 1. Геохимические характеристики изученных вод

| Район | Тип вод | pH | | Соленость мг/л | Состав | Специфические компоненты | $\delta^{18}\text{O}$ | δD ‰ | $\delta^{13}\text{C}$ (HCO_3) | N проб шт. |
|-------------------------|----------------------------|-----------------|---------------------------|--|--|---|---------------------------|---------------------------|--|------------------|
| | | Ед. | рН | | | | | | | |
| 1. Якутия | Рассолы преимущественно Na | 3,1-8,2 | 85 | 830-338 400 | Cl-Na, Cl-Na-Ca, Cl-Na-Mg-Ca | Br (до 5,6 мг/л), Li (до 50 мг/л), Sr (до 1,3 г/л), Rb (до 6,8 мг/л) и другие микрокомпоненты («жидкая руда») | -16,8-(-5,1) -9,8 | -149,5-(-116,4) -126,0 | -10,1-(-0,3) -6,0 | 26 |
| | | 2,3-6,5 5,2 | 230100-509 130 370 014 | Cl-Ca, Cl-Ca-Na | Br (до 6,7 г/л), Li (до 290 мг/л), Sr (до 5,2 г/л), Rb (до 34,5 мг/л) и другие микрокомпоненты («жидкая руда») | -6,8-(-2,3) -4,1 | -119,8-(-77,6) -93,8 | -18,4-(-2,5) -10,5 | 35 | |
| 2. Восточное Забайкалье | Атм. осадки, реки | 4,9-8,7 7,1 | 9,6-466 152 | HCO_3 -Ca | Низкие концентрации микрокомпонентов | -1,6 | -22,0 | -13,2 | 16 | |
| | Подземные воды | 7,4-8,9 8,1 | 269-4 843 951 | HCO_3 -Ca, SO_4 - HCO_3 -Na | Li (до 0,4 мг/л), Sr (до 5,1 мг/л), В (до 0,6 мг/л), U (до 0,15 мг/л), а также As, Mn, Mo | -13,7-(-8,0) -12,0 | -101,4-(-69,8) -90,8 | -13,8-(-8,5) -10,9 | 39 | |
| 3. Восточная Тува | Озера | 8,9-10,0 9,4 | 1 081-130 892 24204 | HCO_3 -Cl-Na, Cl-Na | Br (до 294 мг/л), Fe (199 мг/л), В (до 56 мг/л), Al (до 162 мг/л), U (до 11 мг/л), Sr (до 4,6 мг/л), As (до 3,6 мг/л), РЗЭ (до 1 мг/л), а также Se, Mo, Ba, Cu, Ni, Co и др. | -4,3-1,5 -1,7 | -49,0-(-18,0) -34,0 | -7,6-2,1 -3,3 | 10 | |
| | Хол. углекислые | 4,9-6,6 5,9 | 181-2 277 1120 | HCO_3 -Ca, Na | CO_2 св (до 2,7 г/л), Fe (до 11,6 мг/л), Sr (до 3,7 мг/л) | -15,4-(-13,1) -14,7 | -113,3-(-98,5) -107,9 | -6,9-(-2,2) -5,2 | 9 | |
| 4. Кузбасс | Азотные термы | 9,3-10,0 9,6 | 352-377 369 | HCO_3 (CO_3)-Na | Ar – 0,7 % и He 0,5 %, SiO_2 (до 125 мг/л), F (до 14 мг/л) | - | - | - | 8 | |
| | Холодные углекислые | 5,8-6,7 6,2 | 607-2 753 1346 | HCO_3 -Ca, Na | CO_2 (до 1,8 г/л), Rn (до 948 Бк/л), Sr (до 5,5 мг/л), Al (до 3,2 мг/л), Li (до 1,1 мг/л), Br (до 0,8 мг/л), Ba (до 1,5 мг/л), U (до 1 мг/л), а также Rb, Be, As, В, Zr, Zn и др. | -13,7-(-18,2) -16,6 | -147,0-(-127,0) -136,0 | -4,4-(-0,9) -1,1 | 17 | |
| 5. Китай | Термальные углекислые | 6,1-6,9 6,35 | 1 545-2 647 2207 | HCO_3 -Ca, Na | В (до 1,5 мг/л), U (до 1 мг/л), а также Rb, Be, As, В, Zr, Zn и др. | -14,4-(-18,8) -17,5 | -143,0-(-130,0) -139,0 | -0,3-1 0,6 | 20 | |
| | Угольные содовые | 7,7-10,0 8,4 | 3 999-25 139 10 153 | HCO_3 -Na | Ва (до 17 мг/л), В (до 16 мг/л), Br (до 8,7 мг/л), Sr (до 6,2 мг/л), Li (до 7 мг/л), Pb (до 1,9 мг/л), F (до 1,5 мг/л), Ga (до 1 мг/л) и др., Сорг до 52,8 мг/л, ФК до 115 мг/л | -14,9-(-11,8) -12,7 | -144,6-(-113,5) -135,8 | 0,2-30,9 20,9 | 38 | |
| 6. Кузбасс | Холодные углекислые | 6,3-6,7 6,5 | 2 103-5 198 4 266 | HCO_3 -Na | CO_2 (до 2 г/л), Ва (до 4,3 мг/л), Sr (до 3,3 мг/л), В (до 3,2 мг/л), F (2,1 мг/л), Li (до 1,3 мг/л), Br (0,4 мг/л), а также Si, I, Zr, Rb, Cs | -18,4-(-16,5) -17,2 | -132,0-(-125,0) -128,0 | -4,3-(-4,1) 4,2 | 3 | |
| | Азотные термальные | 8,5-9,2 8,8 | 259,2-423,1 352,7 | HCO_3 -Na | SiO_2 (до 134 мг/л), F (до 15,6 мг/л) | -8,9-(-6,5) -7,6 | -66,6-(-53,5) 61,0 | -25,7-(-14,4) -20,5 | 12 | |
| 7. Кузбасс | Углекислые термальные | 6,3-7,8 7,0 | 286-3 870 1 310 | HCO_3 -Ca, Na | CO_2 (до 1,3 г/л), SiO_2 (до 151 мг/л), F (до 14,3 мг/л), Li (до 1,26 мг/л), Sr (до 1,48 мг/л) | -6,9-(-6,0) -6,4 | -61,0-(-49,7) -55,6 | -17,6-(-0,4) -10,9 | 17 | |

Примечание. В числителе – мин. и макс. значения, в знаменателе – среднее.

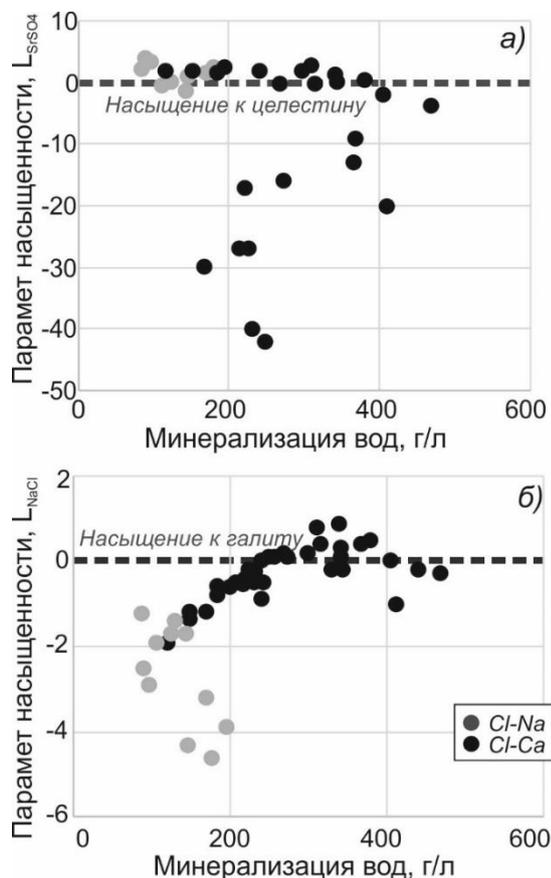


Рис. 4. Зависимость параметра насыщенности L от солёности рассолов Якутии: а) к целестину, б) к галиту

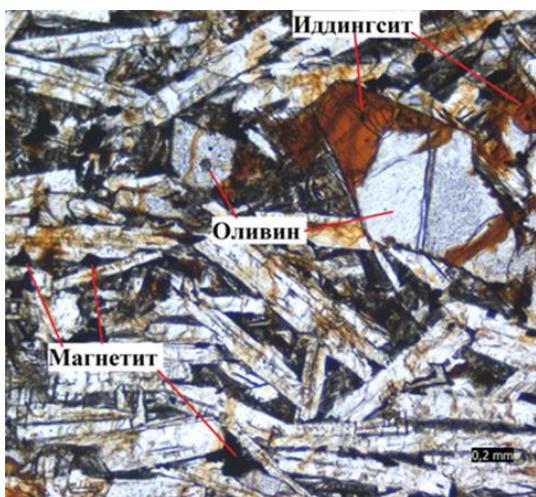


Рис. 5. Оливиновый метадолерит, ширина поля зрения 1,12 мм, без анализатора

Согласно разработанной классификации С.Л. Шварцева [4] вторичные минеральные продукты и геохимические типы вод, образующие единый генетически связанный гидрогенно-минеральный комплекс, сменяют один другого по мере увеличения времени взаимодействия воды с первичными, растворимыми водой, алюмосиликатами. Образующиеся минералы меняют соотношение химических элементов в растворе, что служит причиной изменения состава формирующихся вторичных минералов

на определенном этапе взаимодействия воды с горными породами.

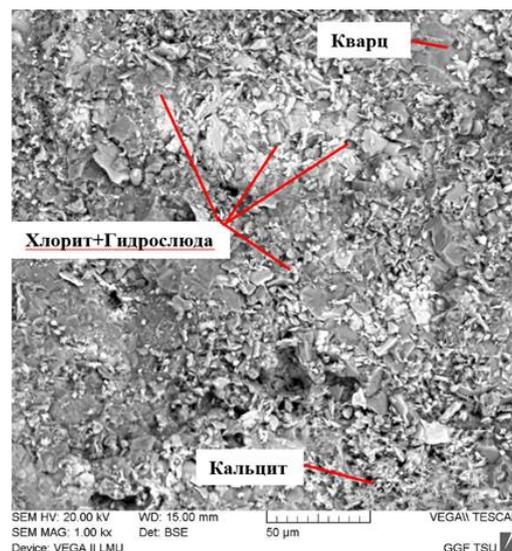


Рис. 6. Снимок свежего скола образца, выполнен на растровом электронном микроскопе (РЭМ)

Такая классификация позволила нам выделить основные контролирующие параметры, т.е. те химические элементы, которые в каждый конкретный момент контролируют вторичное минералообразование. Например, при формировании кальцита – Ca , HCO_3 и CO_3 , Са-монтмориллонита – Si , Al , Ca , галита – Na и Cl и т.д. Также к контролирующим параметрам отнесены некоторые показатели среды, оказывающие решающее воздействие на формирование состава вод и, соответственно, вторичных отложений: рН среды, $t^\circ\text{C}$, органические вещества и газ. Все эти закономерности нам важны для понимания механизмов формирования вод разного состава.

По каждому объекту были разработаны схемы и показаны механизмы формирования вод. Объем не позволяет привести все, поэтому ниже приведем краткие выводы только по двум ключевым объектам.

Восточное Забайкалье. Это объект интересен тем, что мы смогли проследить начальный этап взаимодействия вода (атмосферные осадки, речные, подземные и озерные воды) – основные породы (базальты). Для этого выбрана территория Торейских озер, где встречены небольшие по площади покровы базальтов и андезито-базальтов мелового возраста. Здесь, благодаря засушливому климату и наличию трещиноватых вулканогенных структур, обеспечивающих смешение вод, сформировались разнообразные по составу воды от ультрапресных (10 мг/л) до рассолов (120 г/л). Установлено, что в направлении атмосферные – речные – подземные – озерные воды увеличивается солёность и значение рН, накапливается

Si, из макрокомпонентов сначала преобладают Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , затем Na^+ , HCO_3^- и CO_3^{2-} , и далее Na^+ , SO_4^{2-} и Cl^- . Также в этом направлении увеличиваются концентрации микрокомпонентов: Br, Fe, P, B, U, As, Mo, РЗЭ, Cu, Ni,

Co. Преобладание того или иного компонента регулируется вторичным минералообразованием.

Таблица 2. Гидрогенно-минеральные комплексы изучаемых объектов

| № | Типы и под- типы вод | Объект | Контролирующие элементы | Необходимое хи- мическое условие | Основные параметры соста- ва воды |
|---|--|--|--|--|--|
| 1 | Кислый же- лезисто- алюминие- вый | Атмосферные осадки (Забайка- лье) | Al, Fe, pH, pe | Равновесие с гид- рооксидами Al и Fe, каолинитом | Ультрапресные ($M < 0,1$ г/л), слабокислые ($\text{pH} < 6$), $\text{SiO}_2 < 5$ мг/л |
| 2 | Кремнисто- кальциевый (Si-Ca) | Речные и под- земные воды зоны активного водообмен (За- байкалье) | Si, Ca, pH | Равновесие с Са- монтмориллони- том (Ca-Mt) | Пресные (0,3–1 г/л) HCO_3^- - Ca воды, околонеутральные и щелочные ($\text{pH} > 7$), $\text{SiO}_2 = 10-35$ мг/л |
| | Углекислый Si-Ca | Углекислые хо- лодные (Забай- калье, Тува), углекислые тер- мы (Китай) | Si, Ca, CO_2 , HCO_3^- , pH, для терм - $t^\circ\text{C}$ | | Пресные и солоноватые (0,2–2,7 г/л) HCO_3^- -Ca воды, слабокислые ($\text{pH} 5,6-6,9$), $\text{SiO}_2 = 22-62$ мг/л |
| 3 | Щелочной Si- CO_3 -Ca (со- довый) | Воды угольных отложений (Куз- басс), озерные воды (Забайка- лье) | Si, Ca, HCO_3^- , pH (для Куз- басса также органика, CH_4) | Равновесие с кальцитом, всеми Mt, иногда хлори- том, альбитом, редко мусковитом, микроклинном | Солоноватые и соленые (1– 25 г/л) HCO_3^- -Na воды, pH 7,7–10, $\text{SiO}_2 = 5-65$ мг/л |
| | Азотный Si- CO_3 -Ca | Азотные термы (Тува, Китай) | pH, $t^\circ\text{C}$, Si, Ca, HCO_3^- | | Пресные (0,2–0,4 г/л) HCO_3^- - Na воды, щелочные pH 8,5– 10, $\text{SiO}_2 = 30-130$ мг/л |
| | Углекислый Si- CO_3 -Ca | Углекислые хо- лодные (Забай- калье, Тува, Кузбасс), угле- кислые термы (Тува, Китай) | Si, Ca, CO_2 , HCO_3^- , pH, для терм - $t^\circ\text{C}$ | | Равновесие с кальцитом и гли- нами |
| 4 | Солесодер- жащий Si- CO_3 - SO_4 | Рассолы Якутии, Оленекского, Тунгусского и Ангаро- Ленского бас- сейнов | Ca, Na, Si, Cl, SO_4^{2-} , HCO_3^- , pH | Равновесие с кальцитом, глина- ми, сульфатами (целестин) | Слабощелочные, нейтраль- ные и слабокислые (pH 5,2– 8,2), соленые, ($M = 86-342$ г/л) Cl-Na, иногда Cl- SO_4 - Na |
| | Кислый Si-Cl- Na | | | Равновесие с гали- том | Кислые (pH=2,3-6,5) рассо- лы (168–509 г/л) Cl-Ca, ино- гда Cl-Mg-Ca |

По изотопным данным все изученные природные воды территории имеют метеорный генезис, в озерных водах из-за испарения с некоторым кислородным сдвигом (-1,4‰). Источник углерода смешанный биогенно-атмосферный (от -13,8 до 1,1 ‰), даже в случае с подземными водами (от -13,8 до -8,5‰) из-за смешения с поверхностными. Величина $\delta^{34}\text{S}$ указала на наличие процесса сульфатредукции в озерных водах (4,9–14,0‰) и его отсутствие в подземных (5,8–8,8‰).

Ультрапресные атмосферные воды, попадая на базальты, начинают активно их растворять по реакции гидролиза, при этом на начальном эта-

пе уже осаждающая гиббсит и каолинит. Проникая глубже подземные воды, оставаясь неравновесными относительно исходных пород, достигают равновесия с различными монтмориллонитами и гидрослюдой. При этом по составу воды HCO_3^- -Ca, еще пресные. Однако при достижении равновесия относительно карбонатов, которые уводят из воды Ca^{2+} и Mg^{2+} , подземные воды становятся HCO_3^- -Na (содовыми), с более высокими значениями pH и минерализации. Дальнейшая эволюция происходит в озерных водах, где в формировании состава огромную роль играет испарение, а значит все процессы ускоряются. В более мелких озерах, для которых характерна максимальная степень испаре-

ния, воды достигают равновесия с содовыми минералами и становятся по составу Na-SO₄ или Na-Cl в зависимости от наличия органического вещества и бактериальной деятельности. При этом на всем пути эволюции воды (и даже рассолы) остаются неравновесными относительно минералов основных алюмосиликатных пород, в то время как равновесие с кислыми (альбитом, мусковитом, микроклином и т.д.) возможно [7].

Исследования *холодных углекислых вод* этого же региона показали, что это обычные подземные воды регионального распространения верхней зоны, состав которых изменился за счет поступления в них газа по тектоническим нарушениям. Т.е. воды достаточно молодые и взаимодействуют с горными породами относительно небольшое время (вероятно первые тысячи лет), что подтверждается изотопными данными. Поскольку они содержат свободный CO₂, то соответственно более минерализованы и более кислые, чем обычные подземные воды. Значительная разница в солености (0,2–2,3 г/л) вод объясняется разными концентрациями углекислого газа (1,2–2,7 г/л): чем больше его поступило, тем более воды минерализованные. Большая часть образующейся при гидролизе алюмосиликатов гидроксильной группы OH⁻ связывается с CO₂ и образует HCO₃⁻, что ведет, в свою очередь, к повышению солености и понижению pH. Низкие значения последнего “тормозят” установление начала равновесия со многими вторичными минералами, включая карбонаты и даже некоторые глины. Поэтому даже при повышенной минерализации (до 2,3 г/л) воды остаются по составу HCO₃-Ca. Значения δ¹³C(HCO₃) варьируют от -6,9 до -2,2 ‰ и указывают на абиогенный источник CO₂.

Рассолы Якутии. Схема эволюции данных рассолов серьезно отличается от соленых озер Восточного Забайкалья, поскольку последние высокощелочные (pH 9–10), а рассолы, в основном кислые с pH от 2,3 до 6,5. В данном случае, это один из последних этапов эволюции системы вода-порода, который приводит к формированию совершенно уникальных кислых глубоких (260–2381 м) рассолов хлоридно-кальциевого состава с минерализацией 85–510 г/л [1].

Эти рассолы содержат исключительно высокие концентрации (г/л): Ca 59-91; Sr 0,9-1,9; Br 4,3-6,7 и др. элементов. Результаты комплексного изучения изотопного состава δ¹⁸O и δ²H, δ³⁷Cl и δ⁸¹Br, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr [6] показали, что это метаморфогенные рассолы, состав которых преобразован после захоронения древней морской воды вместе с вмещающими осадочными породами в

ходе геохимической эволюции в условиях закрытой системы. Об этом также свидетельствует тесная гидравлическая связь обводненных трещиноватых зон в пределах кимберлитовых трубок с водоносными комплексами осадочных отложений, одинаковый состав и геохимический тип подземных вод.

Изученные образцы вмещающих пород показали, что их формирование происходило из рассолов в свободной среде, на что указывают четкие кристаллографические формы минералов (рис. 7). Первыми кристаллизовались карбонатные минералы (кальцит, доломит), далее следуют сульфаты (целестин), последними выпадали галоиды (сильвин, галит, карналлит).

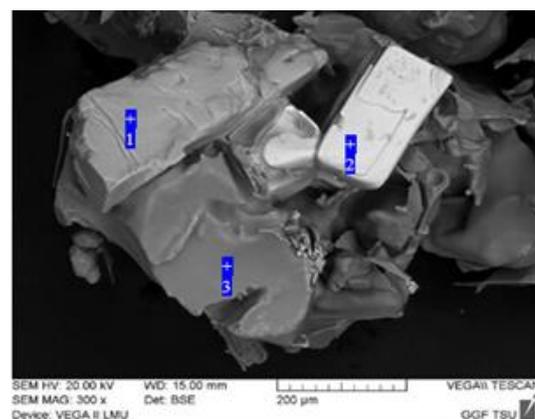


Рис. 7. Кристаллы галита (1), сильвина (2), карналлита (3) на РЭМ

Проведенные термодинамические расчеты показали, что изучаемые нами рассолы в своем текущем состоянии, несмотря на высокую соленость, не все насыщены с кальцитом и доломитом, встречаются и недонасыщенные. Причина такой неравновесности может быть связана с историей развития системы вода – порода в последние несколько миллионов лет, когда началось преобразование геологического разреза в результате глобального похолодания климата и формирования криолитозоны значительной мощности. Отрицательные значения параметра насыщенности могли быть результатом взаимодействия рассолов с текстурообразующими льдами, что приводило к плавлению льдов, высвобождению определенного объема пресной воды, которая смешиваясь с рассолами, снижала их соленость. Параметр насыщенности рассолов мог измениться и в ходе миграции незамерзшей прочносвязанной воды в дисперсном заполнителе трещин кимберлитов, а также при разрушении газогидратов в контакте с рассолами.

Обобщенная характеристика рассолов показала, что выделяются две группы: 1) слабо- или неметаморфизованные, инфильтрационные, хлоридные натриевые слабые рассолы и 2) мета-

морфизованные, седиментационные, слабые смешанного катионного состава и весьма крепкие хлоридные кальциевые рассолы. Первая группа вод насыщена относительно карбонатов (кальцит, доломит) и сульфатов (целестин) (рис. 2, 4а). Вторая группа вод пересыщена уже относительно галоидов (галит, сильвин, карналлит) (рис. 4б). Данная схема хорошо отображает историю изменения состава захороняемой морской воды (галогенез) и согласуется со стадиями ее испарительного концентрирования, согласно которой при осаждении солей сохранялся следующий ряд: карбонаты кальция (карбонатная стадия испарительного концентрирования) – сульфаты кальция и, видимо, стронция (гипсовая стадия) – хлориды натрия (галитовая стадия) и т.д. Соответственно меняется и состав рассолов с Cl-Na на Cl-Ca, поскольку натрий уходит с галоидами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в регионе исследованы разнообразные подземные воды, включая крепкие рассолы, которые позволили обосновать наличие разнообразной и непрерывной эволюции в системе вода-порода. Суть эволюции заключается в следующем: постоянное неравновесие подземной воды с такими минералами, установленное нами ранее, обеспечивает непрерывное растворение эндогенных минералов Са, Mg и Fe по механизму гидролиза, который наряду с переводом всех химических элементов горной породы в раствор обеспечивает образование принципиально новых по составу и структуре вторичных минералов. Одновременное растворение одних минералов и образование других приводит к глубокой дифференциации химических элементов в водном растворе и обеспечивает последовательное накопление в нем все более подвижных элементов и образование по законам термодинамики новых более раство-

римых вторичных минералов. Непрерывное изменение состава воды и вторичных минералов – внутренний процесс эволюции системы вода-порода, который не зависит ни от каких внешних факторов, является необратимым, нелинейным и развивается вдали от равновесия [2, 3, 5].

Работа выполнена при поддержке грантов РНФ 17-17-01158 и РФФИ 20-05-00127 и посвящена памяти нашего учителя – профессора Степана Львовича Шварцева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С.В., Алексеева Л.П., Гладков А.С., Трифонов Н.С., Серебряков Е.В, Павлов С.С., Ильин А.В. Рассолы глубоких горизонтов кимберлитовой трубки Удачная // Геодинамика и тектонофизика. – 2018. – Т. 9. – № 4. – С. 1235–1253.
2. Шварцев С.Л. Неизвестные механизмы гранитизации базальтов // Вестник РАН. - 2016. – Т.86. – №12. – С.1106–1120.
3. Шварцев С.Л. Основное противоречие, определившее механизмы и направленность глобальной эволюции // Вестник РАН. - 2015. - Т. 85. - № 7. - С. 632.
4. Шварцев С.Л., Рыженко Б.Н., Алексеев В.А., Дутова Е.М., Кондратьева И.А., Лепокурова О.Е. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Т.2. Система «вода-порода» в условиях зоны гипергенеза.–Новосибирск: СО РАН, 2007. – 389 с.
5. Шварцев С.Л. Эволюция в неживой материи: природа, механизмы, усложнение, самоорганизация // Вестник РАН. – 2017. – Т. 87. – № 12. – С. 1091–1100.
6. Alexeev S.V., Alexeeva L.P., Shouakar-Stash O. Strontium isotopic ratio in ground brines from the north-eastern part of the Angara-Lenskiy artesian basin // E3S Web of Conference. V. 98, 12001.
7. Borzenko S.V., Shvartsev S.L. Chemical composition of salt lakes in East Transbaikalia (Russia) // Applied Geochemistry. – 2019. – V. 103. – P. 72-84.

Изотопный состав пластовых вод разрабатываемых нефтяных месторождений Новосибирской области

Новиков Д.А., Черных А.В., Рыжкова С.В., Вакуленко Л.Г., Дульцев Ф.Ф.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия, E-mail: NovikovDA@ipgg.sbras.ru

Пыряев А.Н.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, E-mail: pyrayev@igm.nsc.ru

АННОТАЦИЯ: Приводятся первые результаты комплексного изучения изотопного состава пластовых вод разрабатываемых нефтяных месторождений Новосибирской области. Установлено, что пластовые воды нефтяных залежей нейтральные (pH = 6,9-7,4), характеризуются Cl-Na составом с величиной общей минерализации от 21,7 до 71,1 г/дм³ и содержанием кремния 13,0-22,4 мг/дм³. Выявлена широкая вариация изотопных отношений δD (от -77,9 ‰ до -61,7 ‰) и $\delta^{18}O$ (от -9,0 ‰ до -5,1 ‰) вод, которые расположены значительно ниже GMWL. Изотопные отношения $\delta^{13}C_{DIC}$ исследованных вод варьируют в диапазоне от -21,6 ‰ до -1,4 ‰ и позволяют разделить их на две группы. Первые формировались преимущественно в континентальных обстановках ($\delta^{13}C_{DIC} = -10,5 - -1,4$ ‰). Для второй группы вод с более легкими изотопными отношениями ($\delta^{13}C_{DIC} = -21,6 - -11,8$ ‰) наиболее вероятным источником изотопов углерода служило ОВ различного происхождения. Отношение Sr^{87}/Sr^{86} всех изученных проб находится значительно ниже современных морских вод и составляет у вод меловых отложений – 0,70539-0,70707, юрских – 0,70609-0,70763 и палеозойских – 0,70613. За счет процессов смешения все воды разрабатываемых залежей схожи по изотопным отношениям $\delta D - \delta^{18}O$, $\delta^{13}C - \delta^{18}O$, $^{87}Rb/^{86}Sr - \delta^{18}O$, $^{87}Sr/^{86}Sr - \delta^{18}O$ и $^{87}Sr^{86}/Sr - ^{87}Rb/^{86}Sr$. Они находятся в одной области с водами апт-альб-сеноманского водоносного комплекса, которые изначально выступали в качестве агента заводнения и поступали в систему поддержания пластового давления.

Isotopic composition of formation waters of the developed oil fields of the Novosibirsk region

Novikov D.A., Chernykh A.V., Ryzhkova S.V., Vakulenko L.G., Dultsev F.F.

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia, E-mail: NovikovDA@ipgg.sbras.ru

Pyrayev A.N.

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia, E-mail: pyrayev@igm.nsc.ru

ABSTRACT: A results of a comprehensive study of the isotopic composition of formation waters of the developed oil fields of the Novosibirsk region are presented for the first time. It was established that the formation water is neutral (pH = 6.9-7.4), characterized by a Cl-Na composition with a total mineralization from 21.7 to 71.1 g/dm³. Silicon content ranged from 13.0 to 22.4 mg dm³. It was revealed that the isotopic ratios δD (from -77.9 ‰ to -61.7 ‰) and $\delta^{18}O$ (from -9.0 ‰ to -5.1 ‰) of water vary over a wide range and are located significantly below GMWL. The isotopic ratios $\delta^{13}C_{DIC}$ of the studied waters vary from -21.6 ‰ to -1.4 ‰ and allow to divide them into two groups. The former were formed mainly under continental conditions ($\delta^{13}C_{DIC} = -10.5 - -1.4$ ‰). For the second group with lighter isotope ratios ($\delta^{13}C_{DIC} = -21.6 - -11.8$ ‰), the most probable source of carbon isotopes was organic matter of various origins. The Sr^{87}/Sr^{86} ratio of all studied samples of Cretaceous deposits (0.70539-0.70707), Jurassic (0.70609-0.70763) and Paleozoic (0.70613) is significantly lower than in modern sea waters. All the waters of the developed oil fields are similar in the isotopic ratios $\delta D - \delta^{18}O$, $\delta^{13}C - \delta^{18}O$, $^{87}Rb/^{86}Sr - \delta^{18}O$, $^{87}Sr/^{86}Sr - \delta^{18}O$ and $^{87}Sr^{86}/Sr - ^{87}Rb/^{86}Sr$ due to mixing processes. They are located in the same area as the waters of the Apt-Alb-Cenomanian aquifer complex, which initially acted as a source of water flooding and entered the reservoir pressure maintenance system.

ВВЕДЕНИЕ

Использование стабильных изотопов ($\delta^{18}O$, δD , $\delta^{13}C$, $^{87}Sr^{86}/Sr$) завоевало широкую популярность при исследовании динамики природных вод, их генезиса и гидрогеохимических эффектов при взаимодействии в системе вода-порода [10]. В настоящее время на территории Новосибирской области в разработке находится три нефтяных месторождения: Верх-Тарское, Восточно-Тарское и Малоичское (рис. 1). На

Верх-Тарском и Восточно-Тарском месторождениях эксплуатируются залежи горизонта Ю₁ верхнеюрского возраста, а на Малоичском – внутриспалеозойская залежь. Также, на Верх-Тарском промысле в разработке находится залежь горизонта НГГЗК (по Е.Е. Даненбергу и А.Э. Конторовичу зона контакта отложений палеозоя и мезозоя или разновозрастный нефтегазоносный горизонт зоны контакта).

Горизонт Ю₁ оксфордского регионального резервуара является основным продуктивным пластом и объектом разработки в исследуемом районе. Залежи разрабатываемых месторождений к настоящему времени практически полностью разбурены эксплуатационным фондом скважин. Так, общий фонд скважин залежи пластов Ю₁¹ и Ю₁² Верх-Тарского нефтяного месторождения по состоянию на январь 2019 года составляет 175 единиц, из них 134 действующих [2]. По состоянию на 01.01.2018 г. ее запасы нефти составляют: по категориям А+В₁ (геологические/извлекаемые) – 39,980/10,898

млн т, по категории В₂ – 1,180 / 0,489 млн т [14]. Последние результаты детальных геотермических, гидродинамических и гидрогеохимических исследований нефтегазоносных отложений изучаемого региона отражены в работах [3-7].

В ноябре 2019 года нами были проведены полевые работы на Верх-Тарском, Восточно-Тарском и Малоичском нефтяных месторождениях. Всего было отобрано 18 проб из разных водоносных горизонтов.



Рис. 1. Местоположение разрабатываемых нефтяных месторождений на севере Новосибирской области: 1 – административные границы, 2 – скважины; месторождения: 3 – нефтяные, 4 – нефтегазоконденсатные, 5 – газоконденсатные и газовые

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПЛАСТОВЫХ ВОД

Пластовые воды разрабатываемых нефтяных залежей относятся к нейтральным с величиной рН изменяющейся в интервале от 6,9 до 7,4; характеризуются Cl-Na составом с величиной общей минерализации от 21,7 до 71,1 г/дм³ и содержанием (мг/дм³): Si (13,0-22,4), NH₄ (29,8-86,0), I (5,7-14,0), Br (53,4-178,0), B (11,3-22,4) и Sr (153,9-396,4).

При интерпретации данных по стабильной изотопии δ¹⁸O и δD обычно оперируют глобальной линией метеорных вод (GMWL), предложенной Г. Крейгом [11]. На момент исследования, данные по изотопным соотношениям δD и δ¹⁸O подземных вод нефтегазоносных отложений изучаемого региона отсутствуют. Изотопный анализ отобранных образцов вод показал широкую вариацию изотопных соотношений δD (от -77,9 ‰ до -61,7 ‰) и δ¹⁸O (от -9,0 ‰ до -5,1

‰). Тем не менее, из рис. 2а хорошо видно, что для всех исследованных вод пара изотопных соотношений δD-δ¹⁸O располагается значительно ниже линии метеорных вод. Это позволяет сделать вывод об смешанном происхождении природных вод исследуемого региона. Наблюдается закономерный сдвиг по δ¹⁸O вправо от вод апт-альб-сеноманского комплекса (-9,0 ‰) к водам ниже-среднеюрского (-5,1 ‰), т.е. от молодых к более древним, что говорит о росте времени взаимодействия подземных вод с вмещающими горными породами. Видно, что подземные воды разрабатываемых залежей Верх-Тарского, Восточно-Тарского и Малоичского месторождений находятся в одной области с водами апт-альб-сеномана, что объясняется процессами их смешения при заводнении залежей.

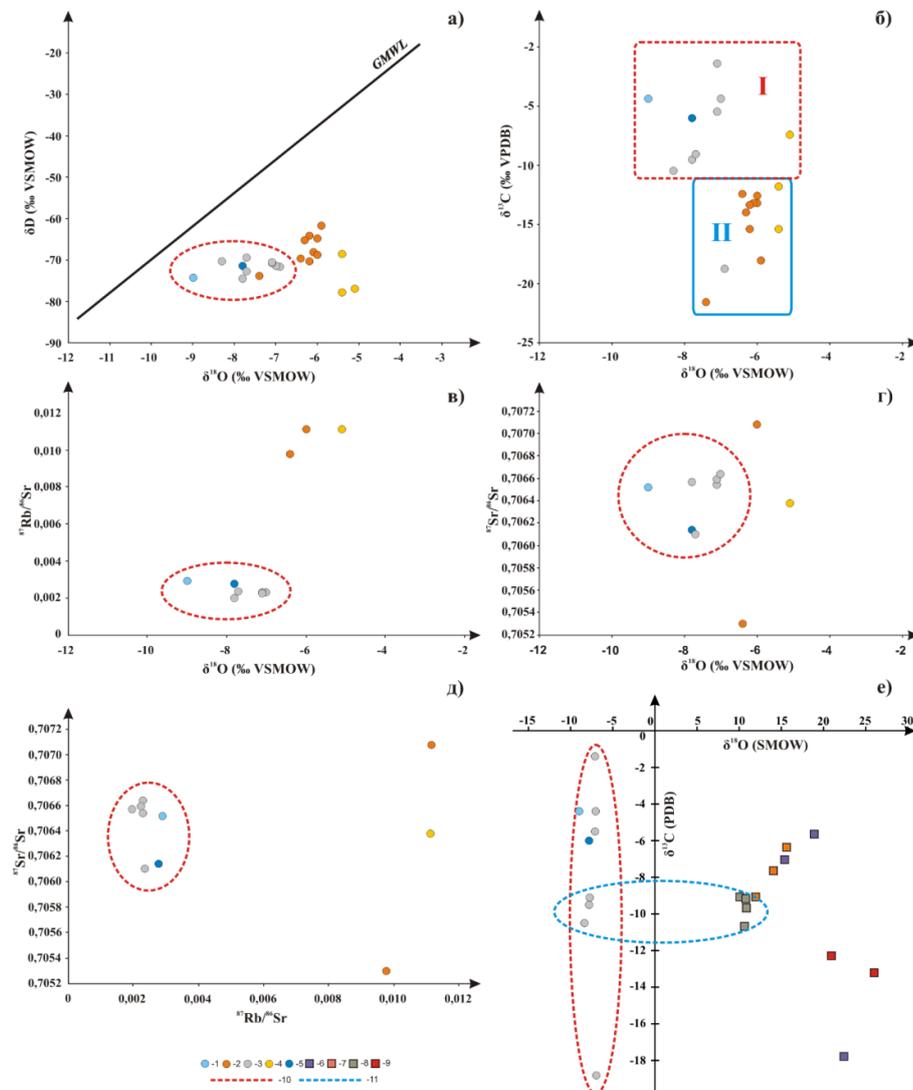


Рис. 2. Изотопные отношения $\delta D - \delta^{18}O$ (а), $\delta^{13}C - \delta^{18}O$ (б), $^{87}Rb/^{86}Sr - \delta^{18}O$ (в), $^{87}Sr/^{86}Sr - \delta^{18}O$ (г), $^{87}Sr/^{86}Sr - ^{87}Rb/^{86}Sr$ (д) в пластовых водах разрабатываемых нефтяных месторождений Новосибирской области и $\delta^{13}C - \delta^{18}O$ (е) пластовых водах и породах Верх-Тарского нефтяного месторождения.

Пластовые воды водоносных комплексов: 1 – апт-альб-сеноманского; 2 – неокомского (Северо-Кеумское месторождение и ЛУ Юганский № 11); 3 – верхнеюрского; 4 – ниже-среднеюрского (Западно-Герасимовское месторождение) и 5 – палеозойского. Образцы горных пород горизонта Ю₁: кальциты: 6 – I-II генерации, 7 – II генерации, 8 – III генерации, 9 – доломиты. Области проб: 10 – разрабатываемых залежей, 11 – схожих по изотопному составу $\delta^{13}C$ пластовых вод и кальцитов III генерации горизонта Ю₁ Верх-Тарского месторождения

Данные по изотопному составу растворенного неорганического углерода $\delta^{13}C_{DIC}$, позволяют сделать выводы о взаимодействии вод с органическим веществом (ОВ). Изотопные отношения $\delta^{13}C_{DIC}$ исследованных вод варьируют в диапазоне от -21,6 ‰ до -1,4 ‰ (рис. 2б). Очевидно, что в ряде образцов (область I), представленных в настоящей работе, происхождение гидрокарбонат-иона этих вод, по-видимому, связано с их формированием преимущественно в континентальных обстановках. Они более тяжелые по изотопному составу ($\delta^{13}C_{DIC} = -10,5 - -1,4$ ‰) и во многом схожи с значением $\delta^{13}C$ атмосферного CO₂ в широтах Новосибирской области, которое в зависимости от времени года, колеблется от -8,0 до -9,0 ‰

[1]. Между тем, значительная часть представленных вод имеет более легкие изотопные отношения $\delta^{13}C_{DIC} = -21,6 - -11,8$ ‰ (область II), источником которых в них представляется ОВ различного происхождения.

Изотопные отношения стронция ($^{87}Sr/^{86}Sr - ^{87}Rb/^{86}Sr$) применяются для выявления его источников в подземных водах и оценки степени взаимодействия в системе вода-порода [9]. Радиогенный ^{87}Sr является продуктом распада ^{87}Rb с периодом полураспада $4,88 \cdot 10^{10}$ лет, поэтому $^{87}Sr/^{86}Sr$ значительно выше в обогащенной ^{87}Rb континентальной коре, чем в океанической [15]. Начиная с докембрия отношение Sr^{87}/Sr^{86} морской воды колебалось от 0,7070 до 0,7092. В современной морской воде это отно-

шение равно 0,70918 [13], а в речных водах отношение $Sr^{87}/Sr^{86} = 0,7119$ [16]. В древних осадочных бассейнах с галогенными формациями как правило Sr^{87}/Sr^{86} выше, чем в морской воде или совпадает с ним [10]. Из-за значительного увеличения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в морской воде после юрского периода, некоторые подземные воды в молодых осадочных бассейнах фактически имеют отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ ниже, чем в современной морской воде из-за поступления стронция при их взаимодействии с вмещающими горными породами [14]. Изотопные отношения Sr^{87}/Sr^{86} всех изученных проб находятся значительно ниже современных морских вод (см. рис. 2в-д). Так, отношение Sr^{87}/Sr^{86} у вод апт-альб-сеноманского комплекса составляет 0,70652, у неокомского – 0,70539-0,70707, верхнеюрского – 0,70609-0,70763, нижне-среднеюрского – 0,70637 и палеозойского – 0,70613. Таким образом, изотопные отношения стронция ($^{87}Sr/^{86}Sr - ^{87}Rb/^{86}Sr$) подтвердили тезис о родстве пластовых вод разрабатываемых залежей УВ северных районов Новосибирской области с водами апт-альб-сеноманского комплекса.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПОРОД

Для оценки роли пластовых вод в процессах аутигенного минералообразования нами были проанализированы геохимические особенности пород-коллекторов горизонта Ю₁ Верх-Тарского месторождения. В алеврито-песчаных породах наиболее широко распространен кальцит (от первых % до 45-50%). Установлено три его генерации. I генерация встречается редко в виде сгустков и пятен тонко-микроструктурной структуры (реликтов седиментационно-раннедиагенетического микрита). II генерация представлена отдельными кристаллами и агрегатами кальцита тонко-, мелко-, редко средне-мелкокристаллической структуры, формирующим поровый, участками базально-поровый цемент. К III генерации отнесен пойкилитовый кальцит мелко-средне-, средне-крупно- и грубокристаллический. Он корродирует обломки (в том числе регенерационные кварцевые каемки), частично или полностью замещает часть из них, формируя порово-базальный, базальный цемент. Наиболее широко проявлен в изученных породах. Большинство исследователей считает пойкилитовый кальцит одним из наиболее поздних катагенетических аутигенных минералов.

При анализе изотопной пары $\delta^{13}C - \delta^{18}O$ (см. рис. 2е) довольно четко прослеживается разница характеристик кальцитов I, II и III генераций. Для I генерации характерны наиболее утяжеленный состав изотопов углерода ($\delta^{13}C$ от

-7,0 до -5,6 ‰) и средние значения (среди полученных) изотопного состава кислорода ($\delta^{18}O$ от 15,4 до 18,9 ‰). Для микритового известняка с обильными остатками фрагментов растительности изотопный состав отличается: он наиболее облегчен по углероду: $\delta^{13}C = -17,8$ ‰ и утяжелен по кислороду: $\delta^{18}O = 22,4$ ‰, что свидетельствует о значительном участии органической углекислоты при его формировании.

Кальцит II генерации облегчен по изотопному составу углерода ($\delta^{13}C$ – от -13,2 до -9,7 ‰) и характеризуется значительными вариациями значений $\delta^{18}O$, с противоположным трендом в направленности изменений: по мере утяжеления углерода наблюдается облегчение кислорода – от 26,0 до 10,9 ‰.

Кальциты III генерации средне-, крупно-, иногда грубокристаллической структуры, характеризуются незначительными вариациями изотопного состава: $\delta^{13}C$ – от -10,7 до -9,1 ‰, $\delta^{18}O$ – от 10,1 до 10,9 ‰. Наиболее облегченный изотопный состав по кислороду указывает на их формирование при более высокой температуре.

Представляется, что формирование кальцита первой и второй генераций происходило в условиях, близких седиментационным (этап диагенеза), и связано с низкотемпературными поровыми растворами, обогащенными органической углекислотой. Формирование кальцита третьей генерации связано с более высокотемпературными растворами с пониженным содержанием органической углекислоты (этап катагенеза). Результаты изотопных исследований подтверждают этот тезис. Выявлен узкий интервал значений $\delta^{13}C$ при анализе изотопной пары $\delta^{13}C - \delta^{18}O$. В водах он составляет от -10,5 до -9,1 ‰, а в кальцитах третьей генерации от -10,7 до -9,1 ‰ (см. рис. 2е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя вышесказанное можно сделать следующие выводы: 1) Впервые выполнены комплексные исследования изотопного состава ($\delta^{18}O$, δD , $\delta^{13}C$, $^{87}Sr/^{86}Sr$) пластовых вод разрабатываемых нефтяных месторождений Новосибирской области. 2) Выявлена широкая вариация изотопных отношений δD (от -77,9 ‰ до -61,7 ‰) и $\delta^{18}O$ (от -9,0 ‰ до -5,1 ‰) вод, которые расположены значительно ниже GMWL. Изотопные отношения $\delta^{13}C_{DIC}$ исследованных вод варьируют в диапазоне от -21,6 ‰ до -1,4 ‰. Отношение Sr^{87}/Sr^{86} изученных проб находится значительно ниже современных морских вод и составляет в среднем у подземных вод меловых отложений – 0,70630, юрских – 0,70645 и палеозойских – 0,70696. 3) За счет процессов смешения все воды разрабатывае-

мых залежей схожи по изотопным отношениям $\delta D - \delta^{18}O$, $\delta^{13}C - \delta^{18}O$, $^{87}Rb/^{86}Sr - \delta^{18}O$, $^{87}Sr/^{86}Sr - \delta^{18}O$ и $^{87}Sr/^{86}Sr - ^{87}Rb/^{86}Sr$. Они находятся в одной области с водами апт-альб-сеноманского водоносного комплекса, которые изначально выступали в качестве агента заводнения и поступали в систему поддержания пластового давления.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта ФНИ № 0331-2019-0025 и проектов Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Новосибирской области №18-45-540004 и 19-45-540006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаборатория глобальных наблюдений. <http://www.cmdl.noaa.gov/ccgg/iadv/>
2. Новиков Д.А., Павлова С.А., Кузнецов Д.Ю., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В. Состояние разработки залежи Ю1 Верх-Тарского нефтяного месторождения на январь 2019 года // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2019. – Т. 2. – № 1. – С. 109–116.
3. Новиков Д.А., Рыжкова С.В., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В. О геотермической зональности нефтегазоносных отложений северо-западных районов Новосибирской области // Известия Вузов. Нефть и газ. – 2018. – № 5. – С. 69–76.
4. Новиков Д.А., Рыжкова С.В., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В., Сесь К.В., Ефимцев Н.А., Шохин А.Е. Нефтегазовая гидрогеохимия доюрских комплексов южных районов Обь-Иртышского междуречья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 12. – С. 39–54.
5. Новиков Д.А., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В., Рыжкова С.В. Гидродинамические особенности нефтегазоносных отложений южных районов Обь-Иртышского междуречья // Георесурсы. – 2019. – Т. 21. – № 4. – С. 85–94.
6. Новиков Д.А., Шохин А.Е., Черников А.А., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В. Геохимия водорастворенных газов нефтегазоносных отложений южных районов Обь-Иртышского междуречья // Известия Вузов. Нефть и газ. – 2019. – С. 70–81.
7. Садыкова Я.В., Фомин М.А., Рыжкова С.В., Новиков Д.А., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В. Прогноз нефтегазоносности юрских и палеозойских отложений южных районов Западно-Сибирского бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 9. – С. 114–127.
8. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы. – М.: Научный мир, 2009. – 632 с.
9. Armstrong S.C., Sturchio N.C., Hendry M.J. Strontium isotopic evidence on the chemical evolution of pore waters in the Milk River aquifer, Alberta, Canada // Applied Geochemistry. – 1998. – V. 13. – P. 463–475.
10. Connolly C.A., Walter L.M., Baadsgaard H., Longstaff F. Origin and evolution of formation fluids, Alberta Basin, western Canada sedimentary basin. II: Isotope systematics and fluid mixing // Applied Geochemistry. – 1990. – V. 5. – P. 375–395.
11. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // Science. – 1961. – V. 133. – P. 1702–1703.
12. <https://www.novng.ru/production/deposits/> (дата обращения: 2019.02.20).
13. Lackschewitz K.S., Devey W., Stoffers P., Botz R., Eisenhauer A., Kummert M., Schmidt M., Singer A. Mineralogical, geochemical and isotopic characteristics of hydrothermal alteration processes in the active, submarine, felsic-hosted Pacmanus field, Manus Basin, Papua New Guinea // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2004. – V. 68. – I. 21. – P. 4405–4427.
14. McManus K.M., Hanor J.S. Diagenetic evidence for massive evaporate dissolution, fluid flow, and mass transfer in the Louisiana Gulf Coast // Geology. – 1993. – V. 21. – P. 727–730.
15. McNutt R.H., Frapre S.K., Fritz P., Jones M.G., MacDonald I.M. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ values of Canadian Shield brines and fracture minerals with applications to groundwater mixing, fracture history, and geochronology // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1990. – V. 54. – P. 205–215.
16. Palmer M.R., Edmond J.M. The strontium isotope budget of the modern ocean // Earth and Planet. Sci. Lett. – 1989. – V. 92. – I. 1. – P. 11–26.

Геологические условия формирования углекислых минеральных вод Витимского плоскогорья

Плюснин А.М.

Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, г. Улан-Удэ, Россия, plusnin-53@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрена геологическая обстановка формирования углекислых минеральных вод на территории Витимского плоскогорья. Показано, что источники минеральных вод располагаются в пределах распространения интрузивных пород в пределах древнего глубокозалегающего разрывного нарушения. Углекислый газ имеет полигенную природу. Эндогенный поток углекислого газа связан с кристаллизацией пород в глубоко залегающем магматическом очаге, биогенный газ образуется в кайнозойских осадочных отложениях.

Geological conditions of formation of carbon dioxide mineral waters of the Vitim plateau

Plyusnin A.M.

Geological Institute of the Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia, plusnin-53@mail.ru

ANNOTATION: The paper considers the geological situation of the formation of carbon dioxide mineral waters on the territory of the Vitim plateau. It is shown that mineral water sources are located within the boundaries of the distribution of Intrusive rocks within the ancient deep-lying discontinuity. Carbon dioxide is polygenic in nature. The endogenous flow of carbon dioxide is associated with the crystallization of rocks in a deep-lying magmatic focus, biogenic gas is formed in Cenozoic sedimentary deposits.

ВВЕДЕНИЕ

Название «Витимское плоскогорье» употребляется в географической и геологической литературе для обозначения территории бассейна р. Витима, расположенной к югу от высоких горных хребтов северо-восточной части Байкальской рифтовой зоны. Границы этой морфоструктуры определяются контуром верховий рек Витимского бассейна выше долины прорыва через Южно-Муйский хребет [2]. Эта территория характеризуется распространением холодных углекислых вод. Кроме минеральных источников здесь располагаются пресные и минеральные озера, вода которых относится к содовому химическому типу [9]. Не вызывает сомнения, что трансформация химического состава пресных и минеральных вод по содовому направлению происходит под воздействием единого фактора, который определяется геологическими условиями сложившимися на этой территории.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

На Витимском плоскогорье выделяется семь крупных вулканических центров, представляющих собой щитовые вулканы, которые сформировали единый вулканический покров, возраст которого 14,3–0,6 млн. лет [5]. Вулканиды разбиты многочисленными разрывными нарушениями, по которым происходит разгрузка железистых минеральных вод. Под вулканитами располагаются осадочные породы, представленные песчаниками, конгломератами, сланцами, глинами с растительными остатками

и иногда с прослоями угля. Территория характеризуется сплошным распространением многолетней мерзлоты, мощность которой составляет 40–70 м и более.

Окружающие хребты и фундамент впадин представлен интрузивными породами. Наиболее широко распространены на плоскогорье протерозойские и палеозойские граниты, гранодиориты, кварцевые диориты. Имеются мезозойские гранитоиды, с которыми связаны рудопоявления молибдена, вольфрама, бериллия, тантала, ниобия. На Витимском плоскогорье располагается одно из самых крупных месторождений урана России, относящийся к гидrogenному типу [4].

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Источники минеральных вод располагаются вдоль осевой линии Витимского плоскогорья, протягивающейся в северо-восточном направлении (рис.1). Разгрузка минеральных вод происходит в наиболее пониженных частях плоскогорья. Дебит источников небольшой, в большинстве случаев составляет десятые доли литра в секунду, только в источнике Дабан-Горхон дебит составляет 2 л/сек. Разгрузка воды и газа имеет сезонный характер. В зимний период над источниками формируется ледяной покров. Подо льдом накапливается газ, образуются ледяные купола, в конце зимы некоторые из них взрываются с выбросом газа и воды (Хульский, Марактинский). Погроминский источник становится углекислым только к середине лета, Хуретинский источник летом часто пересыхает, в месте его разгрузки выделяются струи сухого

газа. Состав свободных газов, в основном, представлен углекислым газом и азотом, соотношение между этими газами приведено на рис. 2. Между ними наблюдается обратная корреляционная зависимость. Из других газов в значимых количествах присутствует кислород, метан, гелий.

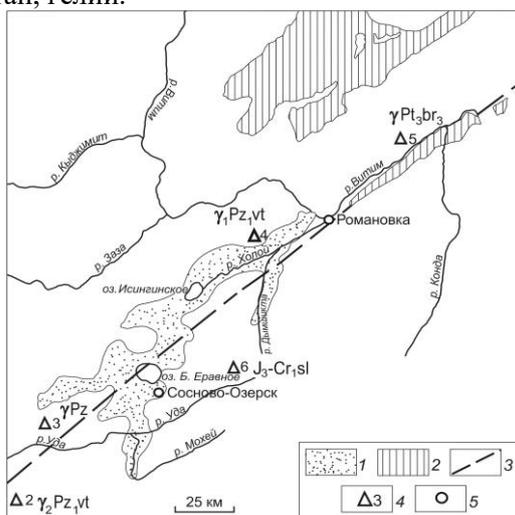


Рис. 1. Схема расположения источников углекислых вод. Условные обозначения: 1- осадочные отложения кампана-маастрихта и палеоцена-эоцена, 2- вулканические породы миоцена-квартера, 3- осевая часть Селенгино-Витимского прогиба, 4- расположение источников углекислых минеральных вод (2 – Хульский, 3- Погроминский, 4- Хурэтинский, 5- Романовский, 6- Дабан-Горхонский), 5 – населенные пункты

В Хурэтинском и Романовском источниках в газовых эманациях обнаружены повышенные содержания этана, пропана, изопентана, н-пентана, изобутана и н-бутана. Изотопный состав углерода в свободном углекислом газе относительно легкий, в Погроминском источнике δC^{13}_{VPDB} равно -6.7% , в Романовском источнике $\delta C^{13}_{VPDB} = -11.0\%$, это указывает на его полигенную природу и о существенном влиянии на эндогенный поток газа окислительного разложения органического вещества.

Общая минерализация воды в основном меньше 1 г/л, только в Романовском источнике минерализация составляет 3,53 г/л. В анионном составе доминирует гидрокарбонат, среди катионов натрия и магний. В микроэлементном составе отмечаются высокие содержания марганца, железа, цинка. В Романовском источнике установлено высокое содержание лития, достигающее 1,7 мг/л.

Среди растворенных органических веществ, максимальное содержание которых достигает 13 мг/л, преобладают простые эфиры, в значимых количествах присутствуют спирты, сложные эфиры, алканы, алкены и терпены.

В Марактинском железистом источнике разгружаются воды, относящиеся к сульфатному типу, общая минерализация составляет 0,87 г/л.

Для него характерны миллиграммовые содержания железа, марганца, цинка. В газовом составе доминирует азот. Растворенные органические вещества представлены только простыми и сложными эфирами и спиртами. В этом источнике установлены наиболее высокие содержания спиртов, что может быть связано с тем, что реакции гидратации алканов и алкенов, по которой происходит образование спиртов, благоприятствует кислая среда.

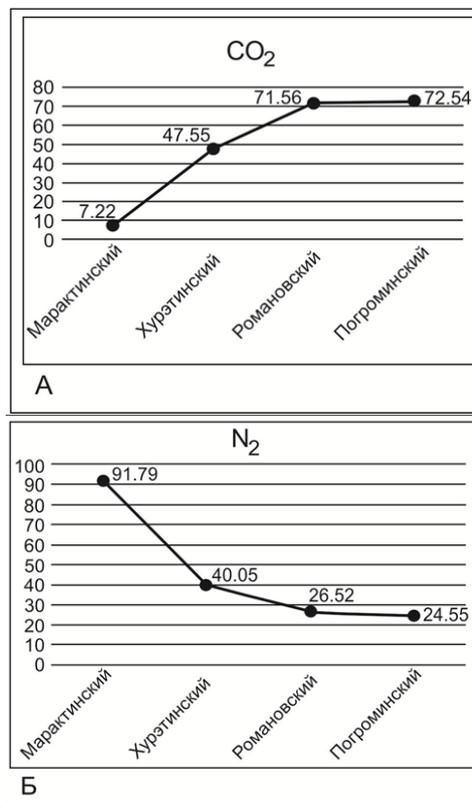


Рис. 2. Содержание углекислого газа (А) и азота (Б) в минеральных источниках Витимского плоскогорья, %

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Развитие территории Витимского плоскогорья в кайнозойскую эру было связано с двумя глобальными процессами, которые продолжают оказывать влияние на ее современное состояние – формированием мощных бассейнов осадконакопления и обширного поля изверженных горных пород. В неоген-четвертичное время Витимский бассейн отделился от Селенгинского бассейна Сосново-Озерской перемычкой и приобрел самостоятельное значение структуры, пространственно связанной с развитием северо-восточной части Байкальской рифтовой зоны [8]. По представлениям этих авторов в распространении осадочных отложений и вулканических пород выделены три этапа развития этой территории. В конце мела-эоцена образовалась Еравна-Ингурская полоса впадин в осевой части Селенгино-Витимского прогиба. В олигоцене-раннем миоцене в результате структурной

перестройки сформировалась субмеридиональная Еравна-Кулариктинская полоса впадин. С раннего и среднего миоцена активизировалась Витимо-Удоканская зона в Береинском вулканическом центре, и сформировалось поле изверженных горных пород.

Таким образом, территория Витимского плоскогорья на протяжении длительного времени подвергалась воздействию магматических процессов. Периодически происходило излияние магмы на поверхность с образованием базальтов, формировались интрузивные породы. Присутствие рудопроявлений молибдена, бериллия указывает на то, что активно протекали гидротермальные процессы, связанные с кристаллизацией интрузивных пород. Известно, что выделение рудогенерирующих флюидов при формировании гидротермальных месторождений тесно связано с миграцией веществ в газовой фазе. Особенно большую роль в формировании бериллиевых, молибденовых, вольфрамовых руд выполняет углекислый газ в грейзеновый этап, когда его масса такова, что он создает кислую среду в термальных растворах [3]. Аномально высокое содержание углекислого газа присутствует в рудообразующем флюиде на протяжении всего времени формирования месторождений, которое может исчисляться миллионами лет [6]. Вполне вероятно, что в этом районе на больших глубинах процесс кристаллизации магматических расплавов продолжается до сих пор, и именно с ним связано формирование потоков углекислого газа, которые поднимаются к поверхности по глубоко залегающим разрывным нарушениям.

С другой стороны на рассматриваемой территории межгорные впадины заполнены осадочными отложениями значительной мощности, в составе которых высоки содержания органического вещества. При разведке урановой минерализации, расположенной в этом районе, установлено, что осадочные породы имеют слоистое строение, хорошо проницаемые породы чередуются с глинами, во многих местах осадки перекрыты покровами базальтов. Кроме того изолирующую роль выполняет мерзлота, толща многолетнемерзлых пород в долинах ручьев составляет десятки метров, температура пород составляет $-3 \div -6$ °С [1,7]. Под толщей многолетнемерзлых пород происходит разложение органических веществ с образованием углекислого газа, который в водоносных горизонтах может смешиваться с эндогенным газом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Геологическая история развития Витимского плоскогорья включает в себя длительные периоды многократной магматической активности и осадконакопления. Углекислый газ минеральных вод имеет полигенную природу. В основ-

ной массе углекислый газ имеет эндогенное происхождение, он выделяется в свободном виде при кристаллизации пород в магматическом очаге, который длительное время существует в этом районе. Поэтому источники минеральных вод приурочены к глубинному долгоживущему разлому, сформировавшемуся на ранних стадиях развития этой территории. Другая часть газа формируется при биогенном разложении органического вещества. Накоплению углекислого газа в коллекторах благоприятствует широкое распространение многолетнемерзлых пород.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту IX.137.1.4. № гос. рег. АААА-А17-117021310076-3, частично по проекту РФФИ № 18-45-030003\18.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исаев В.П. Перспективы нефтегазоносности межгорных впадин Бурятии. – Новосибирск: Изд-во «Гео», 2016.- 165 с.
2. Ламакин В.В. Неотектоника Байкальской впадины.- М.: Наука, 1968. – 245 с.
3. Матвеева С.С., Спасенных М.Ю., Сушевская Т.М., Бычков А.Ю., Игнатьев А.В. (2002) Геохимическая модель формирования Спокойнинского вольфрамового месторождения (Восточное Забайкалье, Россия). Геология рудных месторождений. 44. (2). С. 125-147.
4. Плюснин А.М., Астахов Н.Е., Перевалов А.В., Тайсаев Т.Т. Потоки рассеяния урана и сопутствующих элементов над гидрогенными U-рудными телами, перекрытыми покровом базальтов (на примере Хиагдинского месторождения). Геохимия, 2005, №7, с. 763-771.
5. Рассказов С.В., Логачев Н.А., Брандт И.С., Брандт С.Б., Иванов А.В. Геохронология и геодинамика позднего кайнозоя (Южная Сибирь-Южная и Восточная Азия)- Новосибирск: Наука, 2000.-288стр.
6. Рейф Ф.Г., Карманов Н.С., Ишков Ю.М. Кислые Вещные растворы Оротского месторождения и их связь с интрузией щелочных гранитов. Доклады Академии наук. 2005. Т. 405. № 2. С. 247-250.
7. Тайсаев Т.Т., Перевалов А.В. Астахов Н.Е. Турунхаев А.В., Плюснин А.М. Экогеохимия мерзлотных ландшафтов ураново-рудного района Витимского плоскогорья. География и окружающая среда. СПб.: Наука, 2003, с.329-348.
8. Чувашова И.С., Хассан А., Аль Хамуд А., Коваленко С. Н., Руднева Н. А., Рассказов С. В. Переход от Селенгино-Витимского прогиба к Витимскому плоскогорью: кайнозойское осадконакопление и вулканизм. Известия Иркутского государственного университета Серия «Науки о Земле». 2019. Т. 27. С. 138–153.
9. Plyusnin A.M., Peryazeva E.G. Water geochemical peculiarities of sulphate and soda salting hearths in west Transbaikalia. Regularities of the Structure and Evolution of Geospheres, Vladivostok, 2005, p. 333-337.

Рассолы Сибирской платформы как последний этап эволюции системы вода-порода

Трифонов Н.С.¹

¹Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск, Россия, E-mail: Trifonovnik@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Проведены физико-химические расчеты равновесий в системе вода-порода. Установлено, что взаимодействие рассолов с вмещающими породами, в частности с силикатами и алюмосиликатами, представляет собой один из возможных путей формирования и последующей метаморфизации их химического состава вследствие обмена веществом с твердой фазой.

Brines of the Siberian platform as the last stage of evolution water-rock system

Trifonov N.S.¹

¹Tomsk Affiliate of Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia, E-mail: Trifonovnik@mail.ru

ANNOTATION: Physicochemical calculations of the equilibria in the water-rock system are carried out. It was found that the interaction of brines with host rocks, in particular with silicates and aluminosilicates, is one of the possible ways formation and subsequent metamorphization their chemical composition due to the exchange of matter with the solid phase.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы формирования и преобразования химического состава рассолов, имеющих достаточно широкое распространение в осадочной оболочке земной коры, являются весьма дискуссионными, хотя и наметились пути сближения имеющихся точек зрения. Большинство исследователей сходятся на том, что рассолы представляют собой захороненные морские воды разной стадии испарительного концентрирования, существенно измененные в процессе их взаимодействия с вмещающими горными породами на стадиях диа- и катагенеза.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследований являются подземные рассолы Сибирской платформы, в частности рассолы Юрубчено-Тохомской зоны нефтегазоаккумуляции (ЮТЗ).

Для оценки степени метаморфизации рассолов использовался интегрированный показатель метаморфизации рассолов (S), который равен сумме относительных значений Ca/Cl, Sr/Cl и Vg/Cl т.е. тех элементов, содержания которых наиболее активно растут в процессе метаморфизации рассолов. Относительность принятых значений каждого из исходных коэффициентов заключается в том, что их средние значения для морской рапы (поскольку в регионе широким распространением пользуются ангидритовые и галитовые соли, сравнивать необходимо с составом рапы, формирующейся на стадии садки галита) приняты за единицу, относительно которой и рассчитаны их значения в каждой пробе. Это сделано для того, чтобы уравнивать вклад каждого из коэффициентов в процессе метаморфизации рассолов. К наиболее метаморфи-

зованным рассолам относятся рассолы с $S > 300$; средне-метаморфизованным – с $100 < S < 300$; слабо- и неметаморфизованными – с $S < 100$.

Для оценки степени насыщения раствора относительно минералов использовались соответствующие параметры насыщенности $L = \ln(K/P)$, где K – константа равновесия осаждения минерала из раствора, P – произведение активности веществ, участвующих в этой реакции. Отрицательные значения L свидетельствуют о недонасыщении, положительные о пересыщении, а близкие к нулю – о равновесии раствора и соответствующего минерала. Исходя из наиболее характерных значений степени насыщения соленых вод и рассолов относительно различных минералов, все они М.Б. Букаты условно разбиты на три группы: равновесные и близкие к равновесию ($L > -5$), умеренно недонасыщенные и недонасыщенные (от $-5 > L > -15$) и резко недонасыщенные ($L < -15$) [1]. Расчёты параметра L выполнялись с использованием программного комплекса численного физико-химического моделирования геохимических процессов в системе вода-порода HydroGeo с учетом пластовых температуры и давления.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Преобладание в растворе тех или иных химических элементов не случайно, а определяется особенностями происхождения и последующего преобразования вод. Поэтому на предыдущем этапе исследований изучаемые воды были разделены по их генезису.

По рассчитанным значениям генетических коэффициентов, установлено, что все рассолы подсолевой (рифей, венд) и соленосной (ниж-

ний кембрий) гидрогеологических формаций в пределах ЮТЗ являются седиментационными. Соленые воды и рассолы вышележащих водоносных комплексов, входящих в состав надсолевой гидрогеологической формации (Є₁₋₂ ангарско-литвинцевская свита, ордовик, триас), являются инфильтрационными (но, также могут вмещать в различной степени разбавленные внутрипластовые инъекции преимущественно седиментационных рассолов из горизонтов нижежащей формации) [2].

Последующие процессы преобразования химического состава подземных вод и в том числе рассолов (метаморфизация) помимо внешнего

воздействия определяются характером их взаимодействия с вмещающими породами. Проявляется этот процесс в изменении содержания отдельных элементов, в частности в увеличении после захоронения вод содержаний в них Са, Sr и Br. Все генетические разновидности рассолов, кроме собственно инфильтрационных, в той или иной степени метаморфизованы. Степень метаморфизации оценивалась по показателю S. Для построения диаграммы степени метаморфизации рассолов использовалось значение интегрированного показателя метаморфизации и rNa/rCl отношения (рис. 1).

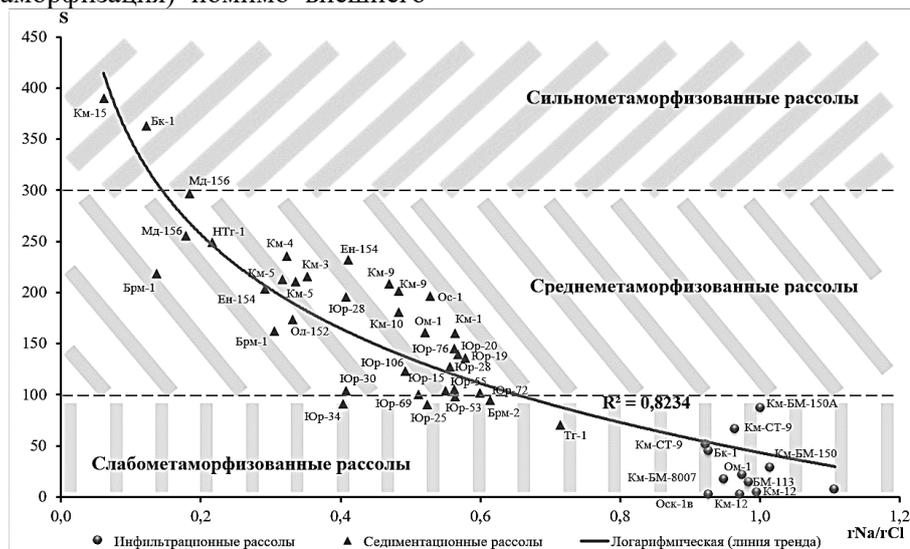


Рис. 1. График зависимости показателя метаморфизации "S" рассолов ЮТЗ от генетического коэффициента "rNa/rCl"

Формирование состава природных вод нельзя понять, не рассматривая равновесия в системе вода-порода. В рассолах постоянно происходят, растворение и садка солей, взаимодействий сульфатных, хлоридных, силикатных и алюмосиликатных минералов, характерных для геологического разреза, выполнено на основе численного моделирования с помощью программного комплекса HydroGeo.

Реальные водные растворы представляют собой сложные электрохимические системы, в которых образуются ионные и молекулярные ассоциаты, представляющие собой более или менее прочные соединения ионов и/или молекул и гидратированных частиц. При возникновении в ассоциатах химических связей такие ассоциаты называются комплексными соединениями. Недочет форм миграции элементов раствора в виде ассоциатов или комплексных соединений при расчетах степени равновесия в системе «вода-порода» может значительно исказить полученные результаты.

С учетом этого факта, проведенными расчетами установлено, что большая часть рассолов ЮТЗ равновесна или близка к равновесию с

жидкой и твердой фаз. Исследование физико-химического равновесия и степени насыщения подземных вод ЮТЗ относительно карбонатных, карбонатами (рис. 2). Исключение составляют только особо кислые рассолы с величиной pH – 3.2÷5.3.

Большинство точек, относящихся к седиментационным рассолам, лежат в поле равновесия с кальцитом, доломитом и стронцианитом, в меньшей степени они насыщены магнезитом. Среди сульфатных минералов наиболее яркими представителями являются ангидрит и целестин.

Практически все рассолы изучаемой территории близки к равновесию с этими минералами. Также установлено, что большая часть инфильтрационных рассолов далека от равновесия с хлоридными минералами: галитом и карналином, а седиментационные – близки к равновесию или почти равновесны. Результаты оценки степени насыщения раствора относительно силикатных и алюмосиликатных минералов, имеющих магматический или метаморфический генезис представлены на рисунке 3.

Долгое время взаимодействия рассолов с вмещающими породами, исчисляемое сотнями миллионов лет, в условиях застойного гидродинамического режима привело к тому, что изучаемые рассолы достигают равновесия не только со вторичными алюмосиликатами (гли-

ны, хлориты, иллиты), но и с первичными: альбитом и ортоклазом. Несколько точек, соответствующих рассолам с повышенными значениями рН оказались равновесными даже с анортитом (требует тщательной проверки).

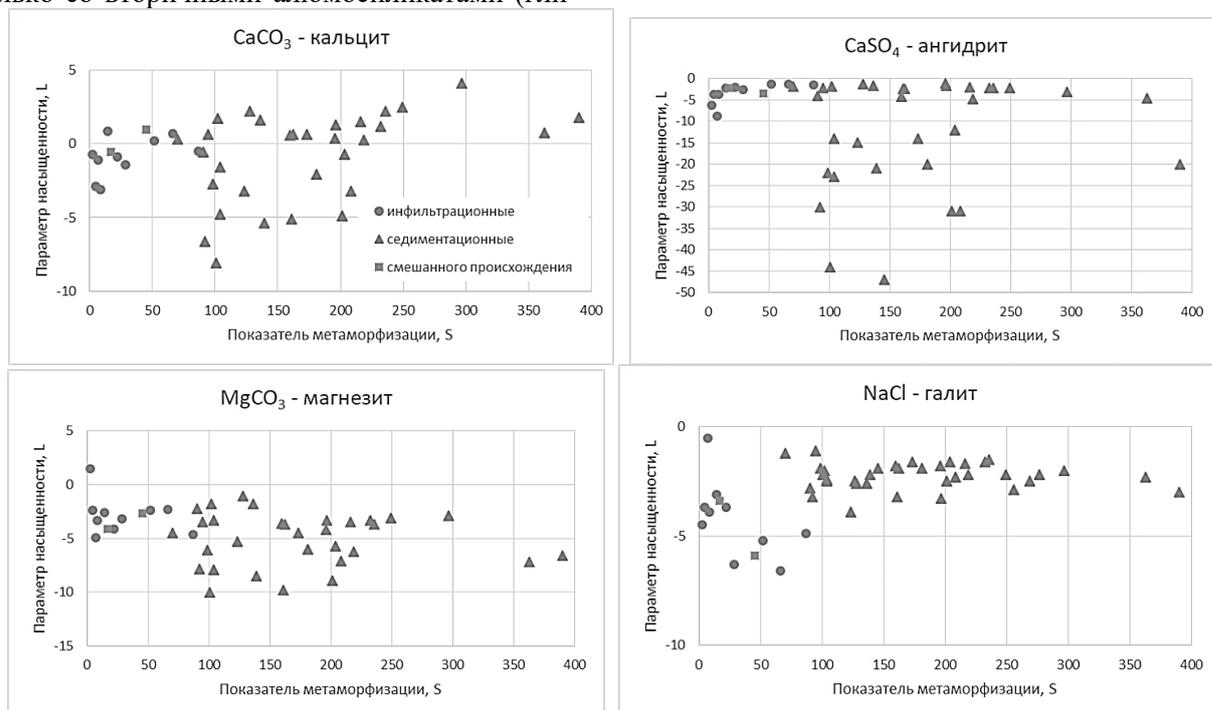


Рис. 2. Степень насыщения рассолов относительно эвапоритовых минералов при пластовой температуре и давлении

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ степени равновесия подземных вод ЮТЗ с эвапоритовыми минералами (кальцит, доломит, ангидрит, галит) подтверждает тот факт, что их наличие в водоносных горизонтах (особенно в зоне застойного гидродинамического режима) определяет их равновесное или близкое к равновесию состояние и таким образом контролируют их состав. Вторичные же минералы становятся равновесными с подземными водами лишь с момента своего образования и являются продуктом такой эволюции.

Таким образом, в реальных природных условиях, формирование химического состава рассолов (особенно сверх крепких хлоридных кальциевых рассолов), происходит в равновесно-неравновесной системе, в которой один минерал (анортит) растворяется, а второй (кальцит) формируется. Из-за этого невозможно установление равновесия между раствором и анортитом, который поэтому растворяется с той или иной скоростью и служит неограниченным источником кальция. Это означает, что взаимодействие рассолов с силикатами и алюмосиликатами представляет собой один из ведущих путей формирования и последующей метаморфизации химического состава подземных вод вследствие обмена веществом с твердой фазой, а вмещающих их пород за счет замещения од-

них минералов другими.

При этом в крепких рассолах преобладает разложение в первую очередь алюмосиликатов кальция и магния, характеризующихся наименьшей насыщенностью, тогда как образуются главным образом глинистые минералы калия и натрия.

Это подтверждается и резким отличием катионного состава захороняемых морских вод различных стадий сгущения (натриевый, магниво-натриевый и магниевый) от современного состава метаморфизованных подземных рассолов (кальциево-натриевый, натриево-кальциевый и кальциевый), что свидетельствует об изменении степени их насыщения относительно рассматриваемых минералов во времени. Очевидно, что начальная насыщенность рассолов относительно магниевых минералов была выше современной, а кальциевых, наоборот, более низкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химический состав рассолов ЮТЗ, начиная с момента образования осадочного бассейна и в течение всего последующего времени его существования, определяется, главным образом, их взаимодействием с вмещающими породами, проявляя все признаки самоорганизующейся геологической системы [4].

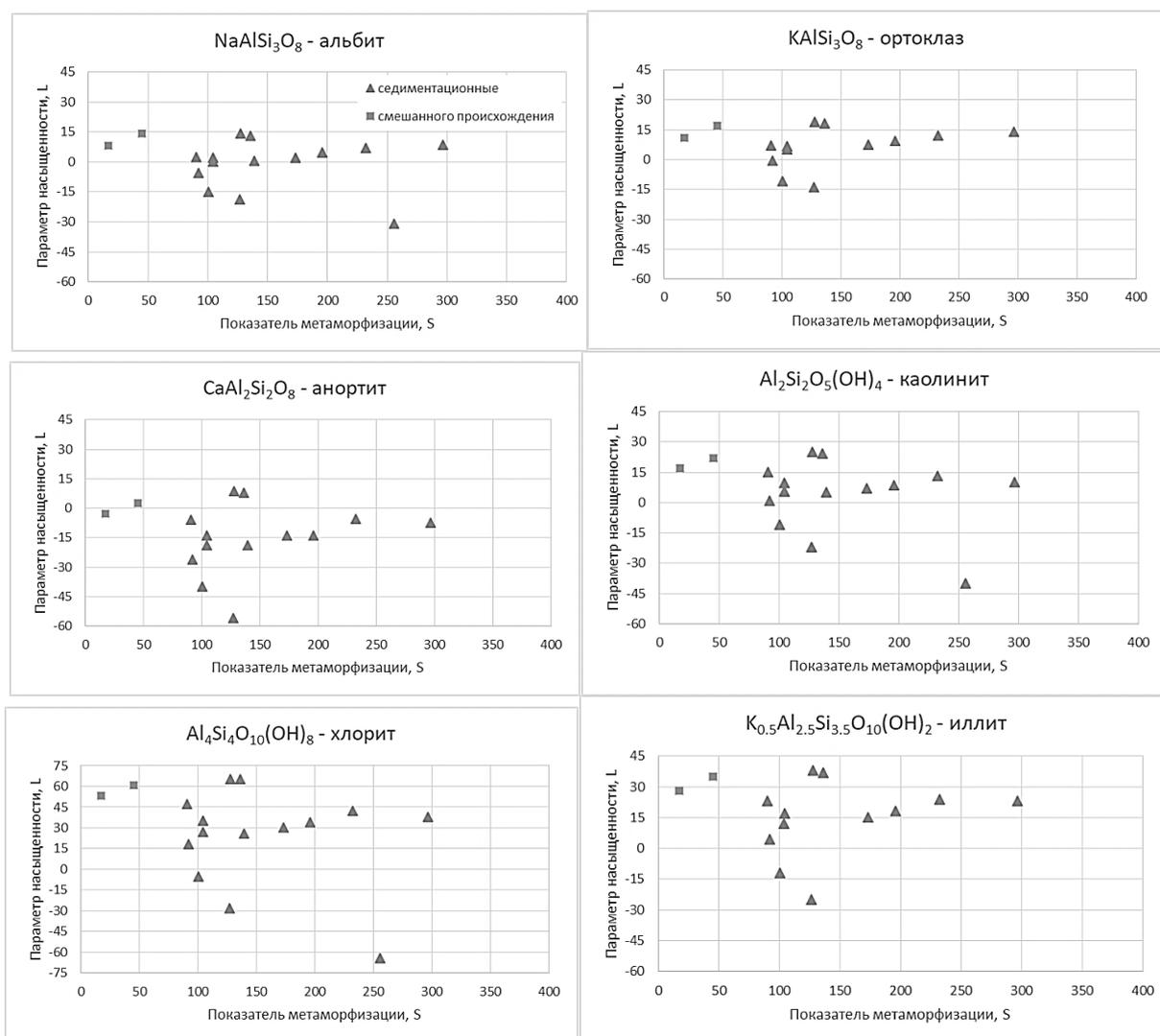


Рис. 3. Степень насыщенности рассолов относительно алюмосиликатных минералов при пластовой температуре и давлении

Преобразование химического состава рассолов (особенно сверх крепких хлоридных кальциевых рассолов), происходит в равновесно-неравновесной системе, в которой растворение одних минералов (таких как анортит), и формирование других (таких как кальцит) не позволяет установиться равновесию между раствором и породой, которая поэтому с той или иной скоростью растворяется и служит неограниченным источником ионов (того же кальция).

Непрерывное изменение состава воды и вторичных минералов – внутренний процесс эволюции системы вода-порода, который не зависит ни от каких внешних факторов, является необратимым, нелинейным и развивается вдали от равновесия [3, 4].

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 20-05-00127 и 19-05-00290.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Букаты М.Б. Равновесие подземных рассолов Тунгусского бассейна (Сибирская платформа) с минералами эвапоритовых и терригенных фаций // Геология и геофизика, 1999, Т. 40 (5), с. 750-763.
2. Трифонов Н.С. Гидрогеологические условия Юрубчено-Тохомской зоны нефтегазоаккумуляции. Подземные воды Востока России: материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2018. – С. 485–491.
3. Шварцев С.Л. Основное противоречие, определившее механизмы и направленность глобальной эволюции // Вестник РАН. - 2015. - Т. 85. - № 7. - С. 632.
4. Шварцев С.Л. Эволюция в неживой материи: природа, механизмы, усложнение, самоорганизация // Вестник РАН. – 2017. – Т. 87. – № 12. – С. 1091–1100.

Геохимия и механизмы формирования низкоминерализованных термальных вод в массивах кристаллических пород

Харитоновна Н.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, г. Москва; Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, tchenat@mail.ru

Челноков Г.А.

Геологический институт РАН, г.Москва, Россия, geowater@mail.ru

Брагин И.В.

Дальневосточный институт ДВО РАН, г. Владивосток, bragin_ivan@mail.ru

Лямина Л.А., Корзун А.В., Муромец Н.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, г. Москва

Накамура Хитоми, Ивамори Хикару

Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследования химического и изотопного состава природных вод ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$, ^{14}C , ^3H) и газа ($^3\text{He}/^4\text{He}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$) трех месторождений азотных термальных вод локализованных в массивах кристаллических толщ: Кульдур (Еврейская АО), Чистоводное (Приморский край) и Ходжи-Оби-Гарм (Таджикистан). Полученные данные, а также детальное исследование геологических и гидрогеологических особенностей территорий циркуляции этих азотных терм, позволили сделать вывод об их генезисе и условиях формирования.

Geochemistry and the formation ways of low-TDS thermal waters within the crystalline bedrocks

Kharitonova N.A.

Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow; Far East Geological Institute of the FEB RAS, Vladivostok., tchenat@mail.ru

Chelnokov G.A.

Geological Institute RAS, Moscow, Russia, geowater@mail.ru

Bragin I.V.

Far East Geological Institute of the FEB RAS, Vladivostok, bragin_ivan@mail.ru

Liamina L.A., Korzun A.V., Muromets N.N.

Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow

Nakamura Hitomi, Iwamori Hikaru

Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

Abstract. In this study presents the chemical and isotopic data of aquifer ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$, ^{14}C , ^3H) and gas ($^3\text{He}/^4\text{He}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$) phases from three manifestations of nitrogen thermal groundwaters localized in crystalline bedrocks, such as Kuldur (Jewish Autonomous Region), Chistovodnoye (Primorskiy Krai) and Khodzhi-Obi-Garm (Tajikistan). Obtained results along with a detailed survey of geological and hydrogeological settings of the areas where these groundwaters circulated allowed us to conclude their genesis and the formation ways.

ВВЕДЕНИЕ

Азотные термальные воды являются значимой группой минеральных вод широко применяемой в бальнеологических целях. Эти воды используются при заболеваниях сердечно-сосудистой системы, опорно-двигательного аппарата, периферической нервной системы, гинекологических, кожных и некоторых эндокринных. В настоящее время в Российской Федерации на базе азотных терм функционирует более двадцати курортов и санаториев.

Формирование азотных терм находится в тесной связи с геологическим и тектоническим строением территорий их распространения, и естественные выходы этих вод контролируются тектоническими нарушениями. Условия накопления и циркуляции данного типа вод во многом определяются характером вмещающих их горных пород. Интерес к азотным минеральным водам возник еще в начале XX столетия, и до сих пор эти термы являются популярным объектом исследования. В течении последних

двадцати лет были проведены детальные работы по изучению подобных вод во многих областях Евразии [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9].

Основной целью работы являлось определение изотопно-геохимических характеристик водной и газовой фаз термальных вод циркулирующих в массивах кристаллических толщ, и выявление механизмов и скоростей формирования их уникального геохимического облика. В качестве объектов исследования были выбраны месторождения расположенные в различных областях Евразии: Кульдур (Еврейская АО), Чистоводное (Приморский край) и Ходжи-Оби-Гарм (Таджикистан).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Во время экспедиционных исследований в 2015-2019 гг. были отобраны водные пробы из поверхностных водотоков и термальных вод (скважины, источники), а также образцы водовмещающих пород. Нестабильные параметры были измерены непосредственно на месте отбора проб. Из каждой точки опробования были отобраны образцы попутного и растворенного газа для последующих анализов. Состав свободного газа исследовался на хроматографе Shimadzu LC-20AD в ГИН РАН. Изотопный состав газовой фазы $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 и CH_4 был определен в МГУ им. Ломоносова, $\delta^{15}\text{N}_{\text{газ}}$ в ГИН РАН, а $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в Национальном Институте передовых промышленных наук и технологий (Япония).

Пробы воды для определения ^3H , $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ не фильтровались и отбирались в стеклянные бутылки. Макросостав и микроэлементы в воде были определены в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН. Изотопный анализ $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$, $\delta^2\text{H}_{\text{вода}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ выполнен там же в лаборатории стабильных изотопов. Содержания ^3H определялись в ТОИ ДВО РАН.

Датирование образцов по ^{14}C проводилось в лаборатории радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии ИГ РАН и Центре изотопных исследований Университета Джорджии (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Водная фаза

Месторождение Ходжа-Оби-Гарм – является крупным бальнеоклиматическим курортом Таджикистана и расположено в высокогорной области южного Тянь-Шаня (южный склон Гиссарского хребта). Скважины находятся в делювиальных отложениях и гранитах среднепалеозойского возраста, и выводят самоизливающуюся воду из участка ее растека [2]. Дебит большинства скважин 0,3—0,8 л/сек, темпера-

тура воды варьирует от 64 до 96 °С. Воды имеют низкую минерализацию 500 мг/дм³ и pH 8,95. В них обнаружены повышенные концентрации H_2SiO_3 до 137 мг/дм³ и F^- до 15 мг/дм³. В макрокомпонентном составе преобладает натрий и гидрокарбонат.

Месторождение Чистоводное расположено на восточном побережье Приморского края, в отрогах горной системы Сихотэ-Алинь. Воды месторождения – щелочные с невысокой температурой +21,5–31,8 °С и низкой минерализацией 100–140 мг/дм³. Основные ионы – натрий и гидрокарбонат, но также обнаружены в повышенных концентрациях H_2SiO_3 – 40–50 мг/л, F^- – 1,4–3,4 мг/л и Rn – 23,75–309 Бк/кг.

Кульдурское месторождение локализовано в пределах Хинганского гидрогеологического массива [5]. Термальная площадка расположена на правом берегу р. Кульдур; на сегодняшний день на этой площадке расположено две эксплуатационные (1-87 и 2-87) и три наблюдательные (3, 5 и 3-87) скважины. Скважины 1-87 и 2-87 являются самоизливающимися. Суммарный дебит эксплуатационных скважин составляет около 2000 м³ в сутки, а водоотбор равен 1500 м³/сут. Термальная вода характеризуется высокой температурой (70–73 °С), низкой минерализацией 380–393 мг/дм³ и pH ≈ 9,5. Основным катионом в воде является натрий, а анионами – гидрокарбонат-ион и хлорид-ион. Вода содержит в повышенных концентрациях H_2SiO_3 123–127 мг/дм³ и фтор – 18–19 мг/дм³.

Полученные данные по содержанию $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ и $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ (рис.1) свидетельствуют, что в водном балансе этих вод доминирует метеорная водная компонента, так как все значения ложатся вблизи глобальной линии метеорных вод. Наибольшее отклонение демонстрируют термальные воды месторождения Ходжа-Оби-Гарм, при этом больший отрицательный сдвиг по кислороду наблюдается в высокотемпературных водах скв. 1, и во флюидной фазе. Отсутствие «кислородного сдвига» показывает, что обмен изотопами между водой и вмещающими породами очень слаб. Облегченный изотопный состав вод указывает на относительно высокое положение зоны загрузки подземных вод (более 3000 м), и преобладание доли снегового питания (до 90%). Измеренные значения трития очень низкие и составляют всего 0,8 ТЕ, что указывает на их достаточно долгий период водообмена, и на отсутствии смешивания с поверхностными горизонтами грунтовых вод. Данные по содержанию ^{14}C в этих водах позволяют оценить их «возраст» примерно как 2480±25 ВР.

В водном балансе терм месторождения Кульдур преобладает инфильтрационное питание (весенне-летнее). Изменение в изотопном составе в течении трех лет мониторинга невелико, и не превышает 0,6‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и 4,0‰ для δD . Содержание трития в поверхностных водах реки Кульдур (18,5 ТЕ) характерно для поверхностных вод региона, в то время как в термальных водах значения ^3H весьма низкие 0,2–0,7 ТЕ. Такие низкие значения трития подтверждают отсутствие разбавления глубинных термальных вод приповерхностными более холодными. Данные по содержанию ^{14}C показывают, что «возраст» термальных вод этого месторождения составляет около 1720 ± 20 ВР.

В термах месторождения Чистоводное $\delta^{18}\text{O}$ варьирует от -1,1 до -10,4‰, а δD лежит в диапазоне значений $-69,6 \div -73,8$ ‰. Облегченный изотопный состав воды указывает на относительно высокое положение зоны питания данных вод, которое составляет 500–1160 м. Наблюдается значимая корреляция между высотой локализации области питания термальных вод и значениями $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$. Наши данные показывают, что питание этих терм осуществляется преимущественно за счет метеорных вод, на высоте 500 – 1160 м. Значимые содержание трития (2,3 ТЕ) указывают на незначительное разбавление термальных вод месторождения пресными аллювиальными водами.

Газовая фаза

По химическому составу газовой фазы все изученные термальные воды являются слабогазирующими, азотными с примесью инертных газов; примеси CO_2 , O_2 – незначительны. Содержание N_2 варьирует в зависимости от месторождения: его максимальное значение (97,4 об.%), наблюдается на месторождении Кульдур, а минимальное (77 об.%) на месторождении Ходжа-Оби-Гарм. Содержание остальных газов невелико (<10 об.%). Значение $\text{Ar}/\text{N}_2 \cdot 100$ в исследованных водах превышает характерное значение (1,3) для азотных терм [1]. Минимальный коэффициент фиксируется в наиболее холодных водах месторождения Чистоводное, а наибольший (3,1) – в высокотемпературных водах месторождения Ходжи-Оби-Гарм. Эта типичная для термальных вод закономерность образуется вследствие различной растворимости газов при изменяющихся Р-Т условиях.

На классификационной диаграмме $\text{N}_2\text{-CO}_2/100\text{-Ar} \cdot 100$ газы всех трех месторождений попадают в поле воздушного аргона, и соответственно, с высокой долей вероятности можно утверждать что азот, аргон и кислород этих терм имеет атмосферное происхождение. Полученные значения по $\delta^{15}\text{N}_{\text{газ}}$ находятся в диапазоне 0,1 – 1,0 ‰, что указывает на преимущественно ат-

мосферный генезис N_2 , однако возможно присутствие и незначительного количества корового азота. Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{газ}}$ близки и составляют $-18,1 \div -22,3$ ‰ свидетельствуя о биогенном источнике CO_2 .

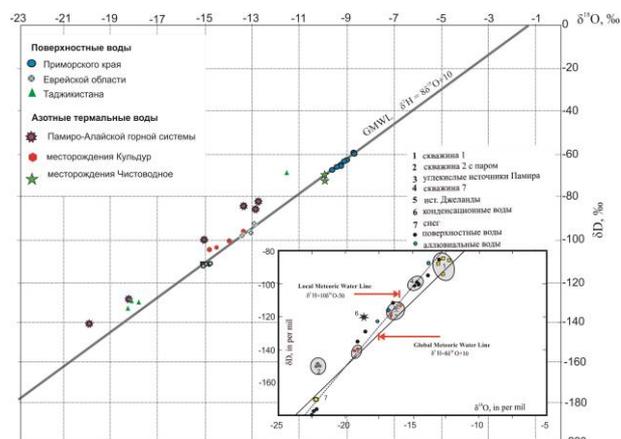


Рис. 1. Бинарная диаграмма соотношения δD и $\delta^{18}\text{O}$ в изученных термах. На врезке представлены соотношения изотопов в природных водах месторождения Ходжи-Оби-Гарм

Изотопное исследование инертных газов показало, что значения $^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{кор}}$ низкие, варьируют от $0,04 \times 10^{-6}$ до $0,41 \times 10^{-6}$ и близки к каноническому радиогенному R. Расчет соотношения атмосферного, корового и мантийного гелия показывает, что количество $\text{He}_{\text{кор}}$ в водах месторождений составляет 90–98%, $\text{He}_{\text{атм.}}$ – 2–7%, а $\text{He}_{\text{мант.}}$ 0.5–3%.

Ионно-катионный состав

Одним из наиболее дискуссионных вопросов при формировании азотных терм является вопрос об источниках поступления серы. Преобладающей точкой зрения является происхождения SO_4^{2-} при взаимодействии термальных вод с водовмещающими толщами, однако, существуют взгляды, согласно которым сера привносится глубинными флюидами. Нами впервые установлено содержание изотопов $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ в исследованных термах. Полученные значения $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ находятся в интервале $+6,1 \div +8,2$ ‰, что выше, чем содержания изотопа в магматических породах верхней мантии [8]. Утяжеление изотопа, вероятно, происходит вследствие его фракционирования в процессе бактериальной сульфатредукции.

Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$ всех исследованных азотных терм близки ($-18,1 \div -22,3$ ‰) однозначно указывая на биогенный источник углерода в воде. Увеличение содержания карбонатных ионов происходит вследствие окисления $\text{C}_{\text{орг.}}$ почвенных и подпочвенных горизонтов зон аэрации, либо в процессе разложения органических остатков водовмещающей толщи.

Ионы Si и Na поступают в воду при растворении основного минерала интрузивных массивов

– полевого шпата. В условиях повышенных Т и Р наименее устойчивым в горных породах в присутствии воды является кремнезем, а его растворимость увеличивается с повышением Р-Т условий. Содержание F⁻ в термах коррелирует с карбонатными ионами, кремнием и температурой, что однозначно свидетельствует об их едином источнике. Высокие концентрации F⁻ в исследованных водах, по нашему мнению, обусловлены его извлечением из водовмещающих толщ, содержащих значительное количество фтор-содержащих минералов (апатита и (или) биотита). И чем более длительно взаимодействуют вода и порода, тем больше фтора аккумулируется в водном растворе, при отсутствии геохимических барьеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выявлено, что источником водной компоненты изучаемых терм являются метеорные воды, основной газовой компонент N₂ также имеет преимущественно атмосферное происхождение. Период водообмена по данным ¹⁴C составляет примерно 2 тыс. лет, что представляется правдоподобным так как в кристаллических породах возможно длительное сохранение трещин и каналов в открытом состоянии. Таким образом, создаются благоприятные условия циркуляции жильных и трещинно-жильных вод. Химический состав (солевая компонента) азотных терм формируется лишь под влиянием процессов преобразования вещества вмещающих пород и микробиологических процессов. Низкая минерализация вод обусловлена плохой растворимостью водовмещающих толщ даже в условиях повышенных температур и давлений, а также отсутствием значимых количеств агрессивных сопутствующих газов (потока глубинного CO₂, H₂S, Cl и др.) которые бы способствовали более активному переходу в раствор элементов.

Исследование выполнено при поддержке проектов РФФИ (проект 18-05-00445а и 19-55-50002 ЯФ_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР / Отв. ред. В.В. Иванов. – М.: Геоминвод ЦНИИ КиФ, 1968. – 120 с.
2. Демонина А.Ю., Харитоновна Н.А., Корзун А.В., Сардорев А.И., Челноков Г.А. Химический состав азотных термальных вод бальнеоклиматического курорта Ходжа-Оби-Гарм (Таджикистан) // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2017. – № 5. – с. 77-84.
3. Замана Л. В. Изотопный состав водорода и кислорода азотных гидротерм байкальской рифтовой зоны с позиций взаимодействия в системе вода–порода // Доклады Академии Наук. – 2012. – т. 442. № 1. – с. 102–106.
4. Киреева Т.А., Салихов Ф.С., Бычков А.Ю., Харитоновна Н.А. Химический состав и условия формирования некоторых термальных источников Таджикистана // Геохимия – 2020. – т. 65. № 3. – с. 1-12.
5. Кулаков В.В. Геолого-структурные и геотермальные условия формирования термальных подземных вод Приамурья // Тихоокеанская геология. – 2014. – Т. 33. – № 5. – с. 66–79.
6. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. – М: Геос. – 2012. – 384 с.
7. Плюснин А.М., Замана Л.В., Шварцев С.Л., Токаренко О.Г., Чернявский М.К. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм байкальской рифтовой зоны // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 5. – с. 647–664.
8. Фор Г.. Основы изотопной геологии. М.: Мир. – 1989. – 590 с.
9. Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитоновна Н.А., Александров И.А., Ивин В.В., Челнокова Б.И. Геохимия и условия формирования Ульского термального источника (Охотоморское побережье, Хабаровский край) // Тихоокеанская геология. 2019. – Т. 38. – № 2. – с. 73-85.

2. ГЕОХИМИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

DOI.10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-57-60

Особенности поведения редкоземельных элементов и условия водного питания термальных вод Охотоморского побережья

Брагин И.В., Вельдемар А.А., Павлов А.А.

Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия, E-mail: bragin_ivan@mail.ru

Челноков Г.А.

Геологический институт Российской академии наук, Москва, Россия, E-mail: geowater@mail.ru

Харитонов Н.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия. E-mail: tchenat@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В статье представлены новые данные по геохимии редкоземельных элементов, а также изотопии термальных вод Охотоморского побережья (Ульский, Анненский, Тумнин, Таватум, Талая, Паратунка, Даги и Лесогорский). Для изученной группы термальных вод определены основные геолого-гидрогеологические условия формирования их состава. Профили распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) позволило разделить исследованную группу термальных вод по водовмещающим породам, минерализации и окислительно-восстановительным условиям областей разгрузки вод. Значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD позволило выделить основные факторы, определяющие особенности питания вод: климат, географическое положение, особенности гидрологии в высоких широтах.

Features of rare-earth elements behavior and the conditions of water recharge of the thermal waters of the Sea of Okhotsk sea shore

Bragin I.V., Veldemar A.A., Pavlov A.A.

Far East Geological Institute of the Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

Chelnokov G.A.

Geological Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Kharitonova N.A.

Lomonosov's Moscow State University, Moscow, Russia

ABSTRACT: The article presents new data on the geochemistry of rare-earth elements, as well as the isotopy of the thermal waters of the Okhotsk sea shore (Ulsky, Annensky, Tumnin, Tavatum, Talaya, Paratunka, Dagi and Lesogorsky). For the studied group of thermal waters, the basic geological and hydrogeological conditions for the formation of their composition are determined. The distribution profiles of rare-earth elements (REE) allowed us to divide the studied group of thermal waters into groups by water-bearing rocks, mineralization and redox conditions of water discharge areas. The values of $\delta^{18}\text{O}$ and δD made it possible to single out the main factors that determine the features of water supply: climate, geographical location, and hydrological features at high latitudes.

ВВЕДЕНИЕ

Проявления термальных вод, расположенных на побережье континентальной части Дальнего Востока России, привлекают большое внимание широкого круга специалистов [2-11], однако, из-за отдаленности и недоступности, остаются плохо изученными.

Основной целью данной работы было изучение условий формирования и генезиса термальных вод побережья Охотского моря Хабаровского края и Магаданской области и сравнение дан-

ных с ранее изученными районами Сахалина и Камчатки.

Проявление Ульского термального источника расположено в Николаевском районе Хабаровского края, в 6 км к юго-востоку от посёлка Мновершинное (рис. 1), на левой стороне правого притока реки Правая Тывлинка. Проявление выглядит как небольшой бассейн (1,5x1,5x0,8 м), каптированный брусом. Минеральная вода используется местными жителями без медицинских показаний и назначений врача для принятия ванн [4].

Анненское месторождение термальных вод расположено в нижнем течении реки Амур, на его правом берегу, в 120 км вверх по течению от города Николаевск-на-Амуре, в 6,5 км к юго-западу от пирса Сусанино (рис. 1). Современная водолечебница «Анненские воды» использует воду из скважины этого месторождения, обслуживая более 10000 человек в год (80-120 пациентов зимой и до 200 человек летом) [6].

Курорт Тумнин расположен в Ванинском рай-



Рис. 1. Карта объектов исследования

оне Хабаровского края, в 9 км от железнодорожной станции Тумнин, в долине ручья Чопе - правого притока р.Тумнин (рис. 1). Три водолечебницы используют термальные воды из двух скважин для лечения. Около 8000 человек используют эти источники ежегодно. Этот курорт очень популярен среди населения в том числе и других регионов [6].

Курорт Талая расположен в Магаданской области, в 270 км к северу от города Магадана (рис. 1). Бальнеологический комплекс старого образца использует термальную воду этого месторождения с 1939 года. Ежегодно здесь проходят лечение более 5000 человек из Магаданской и Якутской области (РС) [9].

Таватумское месторождение термальных вод расположено в Магаданской области, в 2 км от побережья залива Шелихова в пойме ручья Хоксичан, левого притока р.Таватум. Месторождение представлено двумя изливающимися скважинами и рядом природных выходов с общим дебетом около 6 л/с.

Дагинские термоминеральные источники расположены в северной части острова Сахалин, в 50 км к северу от города Ноглики (рис. 1). Месторождение представлено группой спа-центров, в основном специализирующихся на процедурах плавания в бане и бассейне, и группой природных источников, встречающихся в приливной зоне залива Чайво. Небольшие бассейны (2x2x1,5 м) вырыты на каждом при-

родном источнике, что позволяет большему количеству людей проходить лечение [10].

Лесогорские источники расположены в центральной части острова Сахалин, в 40 км к востоку от посёлка Тельновск (рис. 1). Две группы источников объединены в два бассейна (4x4x1 м), каптированные брёвнами. Люди со всего Сахалина рады получить бесплатное лечение на этих источниках круглый год [10].

Паратунское месторождение термальных вод является крупнейшим месторождением в России оцененными запасами в более чем 44000 м³/день (рис. 1). Месторождение представлено многочисленными скважинами и природными источниками, ранее изучалось многими исследователями и известно во всем мире.

Методика исследований является стандартной и подробно описана в работах [8, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В зависимости от гидрогеологических условий воды формируют свой состав либо в кристаллических, либо в осадочных породах [9, 10, 11]. Границы этих резервуаров разрушаются неотектоникой, а источником тепла считаются молодые интрузии. Возраст вмещающих пород, а также интрузий зависит от возраста последней вулканической активности в регионе и варьируется от юрского до палеоценового для вмещающих пород и от палеоценового до миоценового для интрузий. По основному ионному составу термальные воды Сихотэ-Алинского хребта (Ульский, Тумнин и Анненские), с кристаллическими вмещающими породами относятся к сульфатно-гидрокарбонатным или гидрокарбонатным натриевым пресным водам с повышенным содержанием кремния (до 41 ppm), низким TDS (<0,3 г/л), щелочной (9,1 <pH<9,3), глеевой или слабоокислительной средой (0<Eh<150 мВ). Температура воды на выходе колеблется от 31,8 до 49°C. Воды слабо газируют, в газовой составляющей преобладает азот (до 72,5–97,2 об.%) [1]. Термальные воды Талая и Паратунка залегают в осадочных бассейнах, что приводит к присутствию сульфата и хлора в основных ионах, более высоким значениям TDS (до 1,2 г / л), более низким значениям pH (~ 8,6) и восстановительным условиям (-82> Eh> -157 мВ). Температура относительно высокая (72- 75 °С), а состав газа представлен азотом [9]. Когда на осадочные бассейны влияют как гранитные породы, так и морские интрузии, для сахалинских терм (Лесогорские и Дагинские), прежде всего, мы видим появление метана в газовом составе, наличие восстановительных обстановок (-42>Eh>-315мВ), более высокая TDS с преобладанием Na-Cl и более низкие значения pH (6,5-9,2). Гранитные интрузии

зии, больше влияющие на Лесогорские термы, отражаются в более низких значениях TDS (0,4 г / л) [10].

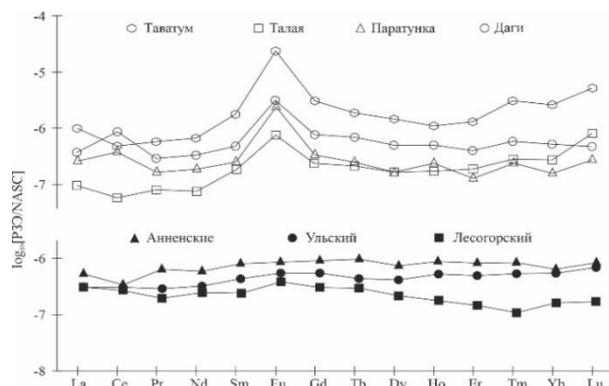


Рис. 2. Нормированные к Северо-Атлантическому сланцу значения содержания РЗЭ в термальных водах охотоморского побережья

Данные по РЗЭ представлены на рисунке 2. Здесь отчётливо видны низкие концентрации РЗЭ, что характерно для щелочных вод с низким TDS. Нормализованные по NASC закономерности показывают положительную Eu-аномалию для вод с более высокой минерализацией, а также вод, формирующихся в осадочных породах (Талая, Паратунка, Даги, Таватум). По-видимому, наличие европиевой аномалии указывает на активные процессы выщелачивания европия из алюмосиликатов, характерные для активных гидротермальных систем с более высокой температурой и дебитом. Более плоский рисунок распределения характерен для более низкоминерализованных вод, а также для вод, циркулирующих в кристаллических породах (Ульский, Анненские, Лесогорские). Хотя, у Лесогорских терм присутствует небольшая положительная Eu-аномалия, вызванная, возможно, влиянием осадочных пород.

Наличие пика на лютеции дискуссионно и скорее всего вызвано повышенным кларком данного элемента в водовмещающей породе. Отсутствие цериевой аномалии указывает на восстановительные условия формирования исследуемых вод, а ровный профиль распределения – на формирование гидротерм в осадочных породах. Сильная отрицательная цериевая аномалия характерна для окислительных условий поверхностных вод. В таких условиях церий переходит в малоподвижную четырёхвалентную форму и выносятся из раствора с коллоидами и вторичными минералами. Если значение Eh выше 0 мВ, то церий окисляется до формы Ce^{4+} , которая менее подвижна и осаждается вторичными глинистыми минералами или частицами органического вещества, что приводит к отрицательной аномалии церия в растворе (Анненские). Если значение Eh является отрицательным, церий восстанавливается до формы Ce^{2+} ,

которая более подвижна, что приводит к накоплению его в растворе (Даги, Паратунка, Лесогорский и Ульский). Случай Таватума и Талой должен быть изучен более глубоко, потому что здесь мы наблюдаем отрицательное значение Eh и отрицательный Ce^{*} , что также можно объяснить отсутствием церия в водовмещающих породах этих месторождений. Полученные данные по стабильным изотопам воды исследуемых термальных вод (рис. 3) свидетельствует о том, что все фигуративные точки находятся в пределах линии метеорных вод. Это указывает на атмосферный источник питания вод.

Сравнение с имеющимися данными показывает [3], что изотопный состав термального источника в целом отражает широтную зависимость. Рассчитанный коэффициент облегчения для этого типа воды составляет 4,84 ‰ для 10° широты для дейтерия и 0,59 ‰ для 10° широты для $\delta^{18}O$. [5, 6].

Наши данные показывают, что для такой географически широкой группы источников, по-

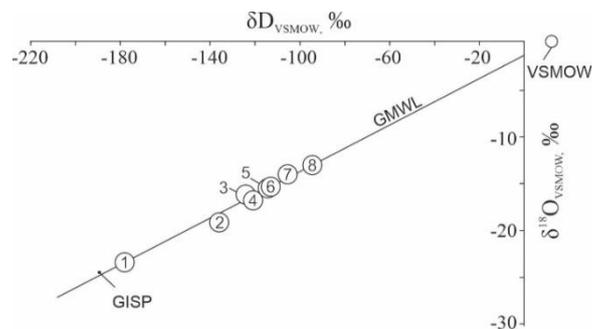


Рис. 3. $\delta^{18}O$ и δD в термальных водах Охотоморского побережья: 1 – Талая, 2 – Анненские, 3 – Таватум, 4 – Тумнин, 5 – Ульский, 6 – Паратунка, 7 – Даги, 8 – Лесогорский. VSMOW – Венский стандарт средней океанической воды, GISP – Осадки на Гренландском ледяном щите [12]

мимо широтной зональности, важную роль играет преобладающий источник влаги, питающих термы, а также среднегодовая температура воздуха. Здесь мы должны условно разделить термальные воды на две группы, используя особенности области питания. Первая группа: Тумнин, Анненский и Талая с более «континентальным» климатом, чем для материковых термальных вод, формирующим изотопно более легкие воды, и вторая группа: Таватум, Ульский, Паратунка, Даги и Лесогорский, с «морским» климатом Охотоморского побережья, формирующим изотопно более тяжелые воды. Однако для более детального изучения фракционирования осадков и источников влаги необходимо провести дальнейшие исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно сделать вывод, что особенности геологического развития территории, разнообразие типов водоносных пород, наличие разнородных тектонических разломов обусловили очень сложные гидрогеологические, геотермические и гидрохимические условия. Геология и тектоника создали запасы и режим для термальных вод побережья Охотского моря.

Использование РЗЭ как чувствительных маркеров позволило разделить исследованную группу термальных вод по водовмещающим породам, минерализации и окислительно-восстановительным условиям областей разгрузки вод. Использование стабильных изотопов позволило выделить основные факторы, определяющие особенности питания вод: климат, географическое положение, особенности гидрологии в высоких широтах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №17-77-10007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.В., Невраев Г.А. Классификация подземных минеральных вод. М.: Недра, 1964. 166 с.
2. Поляк Б.Г., Дубинина Е.О., Лаврушин В.Ю., Чешко А.Л. Изотопный состав воды гидротерм Чукотки // Литология и полезные ископаемые. 2008. № 5. С. 480-504.
3. Харитонов Н.А., Челноков Г.А., Брагин И.В., Вах Е.А. Изотопный состав природных вод юга Дальнего востока России // Тихоокеанская геология. 2012. Т. 31. №2. С. 75–86.
4. Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитонов Н.А., Александров И.А., Ивин В.В., Челнокова Б.И. Гео-

химия и условия формирования Ульского термального источника (Охотоморское побережье, Хабаровский край) // Тихоокеанская геология. 2019. Т. 38. № 2. С. 73-85.

5. Bragin I V, Chelnokov G A, Chudaev O V, Chudaeva V A 2007 Low-temperature geothermal waters of continental margin of Far East of Russia Proceedings of the 12th international symposium on water-rock interaction WRI-12 481–484
6. Bragin I V, Chelnokov G A, Chudaev O V, Kharitonova N A, Vysotskiy S V 2016 Geochemistry of thermal waters of continental margin of Far East of Russia Acta geologica sinica 90 (1) 276–284
7. Bragin I V, Kharitonova N A, Chelnokov G A, Aseeva A V, Chudaev O V 2018 REY geochemistry in groundwater from Paratunka geothermal area (Kamchatka peninsula, Far East of Russia) Environmental Earth Sciences 77 376–390
8. Bragin I V, Chelnokov G A, Kharitonova N A 2019 Thermomineral springs of North-Eastern Sikhote-Alin' Ridge, Far East of Russia IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 227 (2019) 052042
9. Bragin I.V., Chelnokov G.A., Kharitonova N.A., Veldemar A.A. and Pavlov A.A. (2020) Rare-earth elements and isotopic geochemistry of thermal waters of the Okhotsk sea shore, Far East of Russia // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 467, 012092
10. Chelnokov G A, Bragin I V, Kharitonova N A 2018 Geochemistry of mineral waters and associated gases of the Sakhalin Island (Far East of Russia) Journal of Hydrology 559: 942-953
11. Chudaev O V, Chudaeva V A, Bragin I V 2008 Geochemistry of thermal waters of Sikhote-Alin Russian Journal of Pacific Geology 27 (6) 73–81
12. Craig H 1961 Isotopic variations in meteoric waters Science 133 (3465) 1702–1703.

Оценка температуры азотных термальных вод на глубине циркуляции, Сихотэ-Алинь

Зиппа Е.В.

*Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Томск, Россия
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Россия, E-mail: zev-92@mail.ru*

Брагин И.В.

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Россия E-mail: bragin_ivan@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В работе представлены результаты расчётов глубинных температур азотных терм месторождений Тумнин и Анненское. Показано, что воды являются ультра и умеренно пресными ($M < 0,3$ мг/л), щелочными (рН 9,2-9,3). По химическому составу термы Тумнина относятся к $\text{HCO}_3\text{-Na}$, Анненские термы к $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$ типу. Для оценки глубинных температур были использованы геотермометры. Степень смешения терм с более холодными водами оценена с помощью диаграммы смешения Si-энтальпия. Согласно расчётам по Si-геотермометру при кондуктивном охлаждении, температура Анненских терм и Тумнина на глубине циркуляции соответственно составляет 130 и 121 °С. В случае смешения терм с более холодными водами, их глубинная температура, согласно диаграмме смешения Si-энтальпия, составляет для месторождения Тумнин 155 °С, для Анненских терм – 165 °С.

The estimation the N_2 -thermal waters temperature at the circulation depth, Sikhote-Alin

Zippa E.V.

Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics in the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia, E-mail: zev-92@mail.ru

Bragin I.V.

Far East Geological Institute, Far East Branch of the Russian Academy of Science, Vladivostok, Russia: bragin_ivan@mail.ru

ABSTRACT: The calculation results of the Tumnin and Annenskiy thermal waters temperatures at circulation depth are presented in the paper. It is shown that waters are ultra fresh ($\text{TDS} < 0.3$ mg/L), alkaline (pH 9.2-9.3). According to the chemical composition, the Tumnin hydrotherms belong to the $\text{HCO}_3\text{-Na}$, Annenskiy – to the $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$ type. To estimate the temperature at the circulation depth, geothermometers were used. To evaluate the degree of mixing of the thermal water with colder waters, the Si-enthalpy mixing diagram was used. The calculation results showed that the temperature of the Annensky and Tumnin thermal water at the circulation depth according to calculations by a Si-geothermometer with conductive cooling, are 130 and 121 °C, respectively. In the case of mixing of the thermal waters with colder waters, their depth temperature, according to the Si-enthalpy mixing diagram, is 155 °C for the Tumnin deposit, and 165 °C for the Annensky hydrotherms.

ВВЕДЕНИЕ

Термальные воды Сихотэ-Алиня принадлежат к провинции азотных терм и приурочены к позднемеловым гранитным массивам. Изученные воды локализованы в Хабаровском крае и представляют собой месторождения азотных терм Тумнин и Анненское, которые активно используются местным населением в бальнеологических целях, что объясняет повышенное внимание к водам со стороны учёных. Наибольший интерес представляют механизмы и процессы формирования термальных вод. Как известно, температура терм на поверхности отличается от температуры на глубине и является результатом охлаждения путём теплообмена с горными породами по мере движения вод к местам разгрузки или их разбавления более холодными грунтовыми водами. Для более полного обоснования процессов формирования термальных вод необходим комплексный подход, включа-

ющий в себя также исследование температурного режима терм на глубине циркуляции. Зачастую, температура на глубине циркуляции рассчитывается с помощью различных геотермометров, однако, последние не всегда учитывают возможность смешения термальных вод с более холодными грунтовыми водами. В этой связи целью настоящей работы является оценка глубинных температур термальных вод Сихотэ-Алинь с учётом возможного их смешения.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕРМ

Изученные месторождения азотных термальных вод Тумнин и Анненское расположены в Хабаровском крае: Тумнинские термальные воды находятся в 9 км от ж/д станции Тумнин, в долине р. Чопэ; Анненские термы расположены на правом берегу р. Амура, в 120 км вверх по течению от г. Николаевска-на-Амуре (рис.

1). Для территории распространения месторождений азотных термальных вод Тумнин и Анненское характерны молодые тектонические движения, которые контролируют, прежде всего, расположение гранитных массивов и циркуляцию вод по нарушениям сколового и трещинного характера.

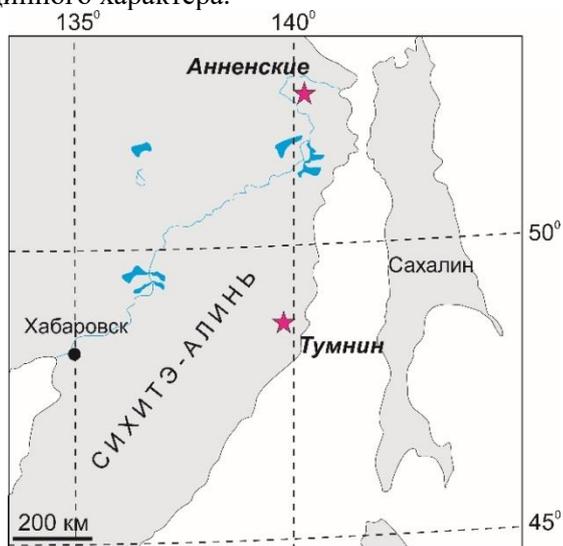


Рис. 1. Схема расположения месторождений азотных терм Анненское и Тумнин

Выход Анненских термальных вод на поверхность приурочен к зоне контакта эффузивов и терригенных осадочных пород верхнего мела Большинской и Татаркинской свит. Тумнинские термы разгружаются в пределах зоны контакта гранитов и андезитов-базальтов Кизинской свиты неогена [1].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В основу работы положены результаты гидрохимического опробования, проведенного в 2018 г., в результате которого опробованы месторождения азотных термальных вод Тумнин и Анненское. На месте отбора проб были определены pH и температура. Общий химический анализ осуществлялся методом жидкостной ионной хроматографии (HPLC-10 Avр, SHIMADZU). Содержание Si определялось методом масс-спектрометрии (ICP-MS, Agilent 7500с). Анализы проводились в Центре коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток).

Для оценки глубинных температур зачастую используются геотермометры, которые связывают пластовую температуру и концентрацию или отношения концентрации следующих растворенных компонентов: Si, Na/Li, Mg/Li, Na/K, Na-K-Ca [2].

В работах [3-4] предложены расчётные формулы оценки температуры на глубине, основывающиеся на изменении растворимости SiO₂ в зависимости от температуры. Для расчёта глу-

бинных температур исследуемых вод использованы формулы Si-геотермометров с учётом форм кремнезёма (кварц, кристобалит, халцедон, аморфный кремнезём) и диапазона температур. Принимая во внимание то, что температура термальных вод месторождений Тумнин и Анненское меньше температуры кипения, а воды приурочены к гранитным породам, для оценки температур на глубине применены Si-геотермометры при адиабатическом (1) и кондуктивном охлаждении раствора (2) [3]:

$$T, \text{ }^{\circ}\text{C} = 1522 / (5,75 - \log (\text{SiO}_2)) - 273,15, (1)$$

$$T, \text{ }^{\circ}\text{C} = 1309 / (5,19 - \log (\text{SiO}_2)) - 273,15, (2)$$

где SiO₂ – концентрация SiO₂ в мг/л.

Na-K-геотермометр меньше подвержен влиянию процессов кипения и охлаждения, поскольку используется не абсолютное значение, как в Si-геотермометре, а отношение концентраций. Расчёт глубинных температур с помощью Na-K-геотермометров проведён по формулам 3-4 [5-6]:

$$T, \text{ }^{\circ}\text{C} = [1217 / (1,483 + \log (\text{Na} / \text{K}))] - 273,15 (3)$$

$$T, \text{ }^{\circ}\text{C} = [1178 / (1,470 + \log (\text{Na} / \text{K}))] - 273,15 (4)$$

Для оценки степени смешения термальных вод с грунтовыми водами и более точного определения температур на глубине циркуляции применена модель смешения Si-энтальпия [7-10].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты анализа химического состава показали, что исследуемые азотные термы ультра и умеренно пресные, щелочные. Величина общей минерализации составляет 160 и 257 мг/л для месторождения Тумнин и Анненское соответственно, pH – 9,3 и 9,2. Температура азотных терм Тумнина на поверхности составляет 44 °С, Анненских терм – 49 °С (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав азотных термальных вод Сихотэ-Алиня

| Показатель | Азотные термальные воды | | |
|-------------------------------|-------------------------|-----------|------|
| | Тумнин | Анненские | |
| T | °C | 44 | 49 |
| pH | | 9,3 | 9,2 |
| M* | мг/л | 160 | 257 |
| HCO ₃ ⁻ | | 78 | 112 |
| Cl ⁻ | | 2,1 | 4,8 |
| SO ₄ ²⁻ | | 10,2 | 33,5 |
| Na ⁺ | | 34,1 | 59,3 |
| K ⁺ | | 0,6 | 1,5 |
| Ca ²⁺ | | 0,7 | 2,0 |
| Mg ²⁺ | | 0,05 | 0,05 |
| SiO ₂ | | 73 | 88 |
| F ⁻ | | 0,22 | 2,85 |
| *M - минерализация | | | |

Доминирующим среди анионов является HCO₃⁻, который содержится в количестве 78 и 112 мг/л в термах Тумнина и Анненских термах соот-

ветственно. Среди катионов преобладающим является Na^+ – 34 и 59 мг/л.

Рассматриваемые азотные термы характеризуются достаточно высокими концентрациями SiO_2 , которые в термах Тумнина составляют 73 мг/л, в Анненских азотных термах 88 мг/л. По химическому составу рассматриваемые воды относятся к $\text{HCO}_3\text{-Na}$ (Тумнин) и $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$ (Анненское) типу (табл. 1).

Результаты расчётов глубинных температур рассматриваемых вод приведены в табл. 2.

Температуры, рассчитанные по Si-геотермометру при адиабатическом и кондуктивном охлаждении, незначительно отличаются. В первом случае рассчитанные температуры составили 119 и 127 °С для Тумнина и Анненских терм соответственно, во втором – от 121 до 130 °С. Температуры, оценённые с помощью Na/K-геотермометров изменяются от 92 до 123 °С для Тумнина и от 111 до 142 °С. С учётом такого разброса температур представляется сложным выбрать определённый геотермометр для расчёта температур на глубине циркуляции.

Таблица 2. Результаты расчёта глубинных температур

| Геотермометр | SiO_2 конд. [3] | SiO_2 адiab. [3] | Na-K-Ca [11] |
|--------------|--------------------------|---------------------------|--------------|
| Тумнин | 121 | 119 | 203 |
| Анненские | 130 | 127 | 227 |
| Геотермометр | Na/K [5] | Na/K [12] | Na/K [6] |
| Тумнин | 103 | 123 | 92 |
| Анненские | 122 | 142 | 111 |

Расчёты с применением Na-K-Ca-геотермометра показали завышенные результаты 203 и 227 °С. Очевидно, что данный геотермометр не может быть применим для расчёта глубинных температур, поскольку результаты весьма завышены. Кроме этого, Na-K-Ca-геотермометра в большей степени применим для вод, обогащённых Ca^{2+} [4], а поскольку концентрации последнего в исследуемых термах не превышают 2 мг/л, то, вполне вероятно, это послужило причиной таких результатов. С учётом выше сказанного, Si-геотермометры наиболее подходящие для расчёта глубинных температур. Однако, следует обратить внимание, что данные геотермометры не учитывают смешение с более холодными водами.

Оценить степень смешения термальных вод с грунтовыми водами и более точно определить температуру на глубине циркуляции можно с помощью модели смешения Si-энтальпия (рис. 2) [7-10].

Если провести линию через точку наиболее холодного компонента смешения (грунтовые воды) и точку смешанной горячей воды (исследу-

емые родники) до пересечения с линией растворимости кварца, то точка пересечения даёт истинные значения кремния и энтальпии термальных вод, а полученная линия называется линией смешения [7-10].

При применении диаграммы смешения Si-энтальпия следует также учитывать процесс кипения термальных вод, сопровождающийся выделением пара. Если кипение терм не протекает до момента смешения с холодными водами по мере движения терм к поверхности, то точка пересечения линии смешения и кривой растворимости кварца даёт значения энтальпии на глубине циркуляции. В случае, если кипение терм и соответственно выделение пара произошло до момента смешения, то из точки пересечения линии смешения и вертикали, относящейся к температуре кипения 100 °С ($H = 419$ Дж/г), проводится прямая, параллельная оси энтальпии, до пересечения с кривой растворимости при максимальной потере пара. Полученная точка пересечения отражает значения энтальпии и, соответственно, температуры на глубине циркуляции при заданных условиях [10]. Соотношения значений энтальпии и температуры определены согласно справочным данным [13].

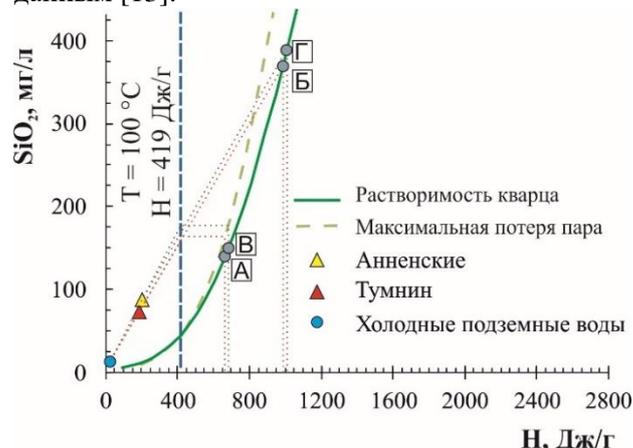


Рис. 2. Расположение фигуративных точек азотных термальных вод Сихотэ-Алиния на модели смешения Si-энтальпия

На рис. 2 видно, что по мере движения к поверхности как Анненских терм, так и Тумнина воды в той или иной степени были подвержены смешению с холодными водами. Если момент кипения наступил до смешения терм с холодными водами, то температура термальных вод Тумнина и Анненских терм на глубине составляет 155°С ($H = \sim 650$ Дж/г) и 165°С ($H = \sim 700$ Дж/г), точки А и В соответственно. Если кипение не произошло до момента их смешения с холодными водами, то проекции точек пересечения линии смешения и кривой растворимости кварца, точек Б и Г, дают значения энтальпии ~ 990 и ~ 1010 Дж/г соответственно для место-

рождения Тумнин и Анненское. Следовательно, температура циркуляции терм при рассматриваемых условиях составляет 233 °С для терм Тумнина и 234 °С – для Анненских азотных терм.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Полученные температуры на глубине циркуляции с помощью модели Si-энтальпия с учётом отсутствия кипения до момента смешения показали весьма завышенные температуры. В случае, когда кипение произошло до момента смешения терм с холодными водами, полученные глубинные температуры близки к более реальным и отличаются от температур, рассчитанным с помощью Si-геотермометров на 30 °С.

Таким образом, если принимать во внимание то, что при движении к местам разгрузки термальные воды охлаждаются лишь в результате теплообмена с окружающей средой и не смешиваются с более холодными водами, то температура Анненских терм и Тумнина, согласно расчётам по SiO₂-геотермометру при кондуктивном охлаждении, соответственно составляют 130 и 121 °С. Однако, если же термы ближе к поверхности смешиваются с более холодными водами, то, согласно полученным с помощью диаграммы смешения Si-энтальпия результатам, температура азотных терм на глубине составляет для месторождения Тумнин 155 °С, для Анненских терм – 165 °С.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 18-77-10007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брагин И.В., Челноков Г.А. Геохимия термальных вод Сихотэ-Алиня. Газовый аспект // Вестник ДВО РАН. – 2009. – №4. – С. 147-151.
2. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его оформления. – М.: ГЕОС, 2012. – 348 с.

3. Fournier R.O. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems // *Geothermics*. – 1977. – V. 5. – P. 41–50.
4. Karingithi C.W. Chemical geothermometers for geothermal exploration. Presented at Short Course IV on Exploration for Geothermal Resources, organized by UNUGTP, KenGen and GDC, at Lake Naivasha, Kenya, November 1–22, 2009.
5. Fournier R.O. A revised equation for the Na-K geothermometer // *Geothermal Resource Council Transactions*. – 1979. – V. 3. – P. 221–224.
6. Nieva D., Nieva R. Developments in geothermal energy in Mexico, part 12. A cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources. *Heat Recovery Systems and CHP*. – 1987. – V. 7. – P. 243–258.
7. Truesdell A.H., Fournier R.O. Procedure for estimating the temperature of a hot water component in mixed water using a plot of dissolved silica vs. enthalpy // *Journal of Research of the U. S. Geological Survey*. – 1977. – V. 5. – P. 49-52.
8. Fournier R. Lecture on geochemical interpretation of hydrothermal waters // *UNU Geothermal training programme: Iceland, 1989*. – Report 10. – 66 p.
9. Pasvanoğlu S., Çelik M. A conceptual model for groundwater flow and geochemical evolution of thermal fluids at the Kızılcahamam geothermal area, Galatian volcanic Province // *Geothermics*. – 2018. – V. 71. – P. 88-107.
10. Зиппа Е.В., Гусева Н.В., Сунь Чж., Чень Г. Оценка температур циркуляции термальных вод провинции цзянси с применением различных геотермометров // *Успехи современного естествознания*. – 2019. – № 10. – С. 52-57
11. Fournier R.O., Truesdell A.H. An empirical Na-K-Ca chemical geothermometer for natural waters // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1973. – V. 37. – № 5. – P. 1255-1275.
12. Giggenbach W.F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1988. – V. 52. – P. 2749-2765.
13. Keenan J.H., Keyes F.G., Hill P.G., Moore J.G. *Steam Tables – thermodynamic properties of water including vapor, liquid, and solid phases // International Edition - metric units: Wiley, New York, 1969*. – 162 p.

Влияние тектоники на процесс взаимодействия «вода – порода» при формировании состава углекислых минеральных вод Аршан-Тункинского месторождения в зоне Байкальского рифта

Кустов Ю.И.

*Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия,
E-mail:kustov@crust.irk.ru*

АННОТАЦИЯ: Проявление минеральных лечебных вод у подножья Тункинских Альп – южных отрогов Восточного Саяна в месте выхода долины р. Кынгарги в Тункинскую впадину – стало известно с конца 19-го столетия. Установлено, что данное проявление приурочено к участку пересечения под углом 90^0 двух разломов: Тункинского, который служит границей между кристаллическими породами сооружений Восточного Саяна и осадочными породами Тункинской рифтовой впадины и Кынгарского, по которому заложена долина р. Кынгарги узкая по ширине и короткая по протяжённости. Река Кынгарга имеет постоянный водный сток, который поступает в р. Тунку и далее в р. Иркут – основной объект дренажной системы Тункинской рифтовой впадины.

The influence of tectonics on the process of water-rock interaction in the formation of the carbon dioxide mineral water composition of the Arshan-Tunkinsky deposit in the Baikal rift zone

Kustov Yu.I.

Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Russia, Irkutsk, kustov@crust.irk.ru

ABSTRACT: The manifestation of mineral healing waters at the piedmont of the Tunkinsky Alps of the southern spurs of the East Sayan at the exit of the valley of the river Kyngarga in the Tunkinsky depression became known from the end of the 19th century. It was established that this manifestation is confined to the intersection of an angle of 90^0 of two faults: Tunkinsky, which serves as the boundary between the crystalline rocks of the East Sayan mountain structures and sedimentary rocks of the Tunkinsky rift basin, and Kungarsky, along which the Kyngarga river valley is laid. The Kingarga valley is narrow in width and short in length. The Kyngarga River has a constant water flow, which flows into the river Tunka and further into the river Irkut, which is the main object of the drainage system of the Tunkinsky rift depression.

ВВЕДЕНИЕ

Источник Аршанский на левом берегу р. Кынгарги - очаг разгрузки минеральной воды, насыщенной углекислым газом, был представлен отчётливыми выходами и большим количеством мелких грифонов в месте пересечения двух тектонических разломов: Тункинского и Кынгарского. Наиболее крупные два выхода были каптированы. Расстояние между ними составляло 3 м. Источник открыт в конце XIX столетия и со временем приобрёл широкую популярность у местного населения и жителей городов Иркутска и Улан-Удэ. Воды источника используются для лечебных целей (ванные процедуры и питьевой бювет) [1].

В начале 30-х гг. XX столетия возникла необходимость проведения на участке данного проявления минеральных вод геологоразведочных работ с целью изучения гидрогеологических условий региона, оценки запасов месторождения и возможности расширения построенной здесь водолечебницы. По величине минерализации воды источника слабосолёные, по составу сульфатно-гидрокарбонатные магниевые,

кальциевые, насыщенные двуокисью углерода (CO_2) и кремнекислотой (H_4SiO_4); температура воды в источниках $8.0\text{--}8.5^0\text{C}$ [4].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Аршан-Тункинское месторождение углекислых минеральных лечебных вод разведано в северной части Тункинской впадины Байкальского рифта вблизи Аршанского источника углекислых минеральных вод, приуроченного к месту пересечения под углом 90^0 двух тектонических разломов: Тункинского (широтное направление), ограничивающего северную часть Тункинской рифтовой впадины, и Кынгарского (меридиональное направление), по которому заложена каньёнообразной формы долина р.Кынгарги. Образовавшаяся по Кынгарскому разлому долина по размеру в поперечном сечении является узкой, а по протяжённости - короткой. По днищу долины течёт р. Кынгарга, имеющая постоянный водный сток, объём которого поступает в р. Тунку и далее в р. Иркут – основную дренажную систему Тункинской рифтовой впадины (рис.1).

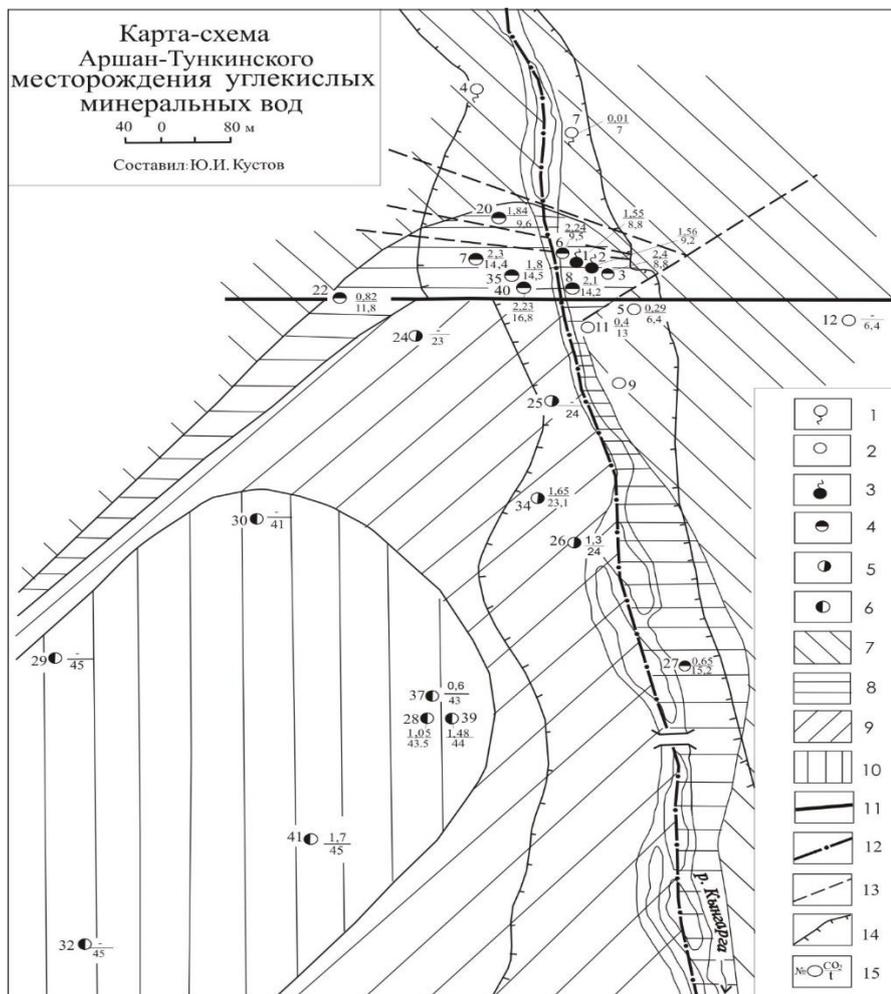


Рис. 1. Карта-схема Аршан-Тункинского месторождения углекислых минеральных лечебных вод (использованы материалы Гидрогеологического управления «Геоминвод»).

Условные обозначения. Водоупункты с пресной подземной водой: 1 – источник; 2 – скважина. Водоупункты с минеральной лечебной водой: 3 – источник, вода холодная; 4 – скважина, вода холодная; 5 – скважина, вода теплая; 6 – скважина, вода горячая. Площади проявления подземных вод различной температуры и качества: 7 – воды пресные, холодные (глубина до 100 м); 8 – воды минеральные лечебные, холодные (интервал 40–200 м); 9 – воды минеральные лечебные, тёплые (глубина до 300 м); 10 – воды минеральные лечебные, горячие (глубина ниже 400 м). Прочие обозначения: 11 – линия Тункинского тектонического разлома; 12 – линия Кынгарского тектонического разлома; 13 – линия локального тектонического разлома; 14 – граница надпойменной террасы р. Кынгарги; 15 – цифры у знака: номер водоупункта в таблице; над чертой – содержание растворённой в воде углекислоты, г/дм³; под чертой – температура воды на устье, °С

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установленные тектонические разломы послужили причиной образования в границах площади месторождения четырёх участков, в недрах которых обнаружены минеральные углекислые воды слабосолёные по величине минерализации, сульфатно-гидрокарбонатные магниево-кальциевые по составу, но в то же время различные по температуре.

Первый, юго-восточный участок расположен на левом берегу р.Кынгарги южнее линии Тункинского разлома и восточнее - Кынгарского. В недрах этого участка пробуренными скважинами установлено развитие пресных холодных вод; и только вода скважины 27 имеет минерализацию 1.2 г/дм³ по составу гидрокарбонатная

магниево-кальциевая насыщена углекислым газом (0.65 г/л) и может быть условно отнесена к минеральным лечебным водам. Температура воды 15,2 °С.

Второй, северо-восточный участок, расположен севернее линии Тункинского разлома и также на левом берегу р.Кынгарги, охарактеризован водами минеральными с повышенной величиной минерализации и высоким содержанием в составе растворенных газов углекислоты, как на глубине, так и на поверхности; по температуре воды холодные. На этом участке установлен очаг разгрузки минеральных вод (Аршанский источник).

Третий, северо-западный участок расположен севернее Тункинского разлома и западнее - Кынгарского, но уже на правом берегу р. Кын-

гарги. Вскрытые скважинами воды имеют повышенную величину минерализации, а в составе растворённых газов установлена высокая концентрация углекислоты; по температуре воды холодные.

Следует обратить внимание на температуру вод, вскрытых скважинами на двух последних участках, что расположены севернее линии Тункинского разлома. При продвижении с северных окраин участков на юг, в сторону линии Тункинского разлома, температура вскрытых вод имеет тенденцию к повышению: от 8.5 °С до 9.6 °С (участок северо-восточный) и от 14.2 °С до 16.8 °С (участок северо-западный). Приведенные данные по температуре вод в скважинах, пробуренных на этих участках, рассматри-

ваются как дополнительный аргумент на наличие между ними Кынгарского разлома [2].

Четвертый, юго-западный участок расположен южнее линии Тункинского разлома и западнее – Кынгарского. На этом участке правобережья р.Кынгарги вскрытые скважинами воды минеральные – слабосолёные по величине минерализации, сульфатно-гидрокарбонатные магниевые-кальциевые, углекислые по составу растворённых газов и термальные. Следует отметить, что рост температуры минеральных вод, вскрываемых скважинами, тоже происходит в южном направлении от линии Тункинского разлома. В скважине 24 температура воды 23 °С, а в скважине 41 составляет 45 °С (см.рис.1, табл.1)

Таблица 1. Результаты исследования гидрогеологических условий района Аршан-Тункинского месторождения минеральных вод

| Водопункт, дата отбора пробы, исследователь | Интервал опробования, м | Q, л/с S, м | M, г/л pH | Формула ионно-солевого состава | CO ₂ , г/л T, °C |
|---|-------------------------|----------------|-----------------|--|--------------------------------|
| Пресные воды - холодные | | | | | |
| Ист. 7; 19.07.2013 г., Ю.И. Кустанов | Поверхность | 9–10 излив | 0.23 7.15 | HCO ₃ 83 SO ₄ 13 Cl ₃ F1 Ca ₆ 1 Mg ₃₅ Na ₂ K ₂ | 0.012 - |
| Скв. 5; 1954 г., В.Д. Соколов | 68.4–102.0 | 0.07 излив | 0.32 6.2 | HCO ₃ 73 SO ₄ 27 Ca ₆ 3 Mg ₂₆ Na ₁ 1 | 0.296 6.4 |
| Скв.11; 22.10.1958 г., Э.М. Романова | 45–221 | 1.0 15 | 0.88 6.6 | HCO ₃ 81 SO ₄ 19 Ca ₄ 6 Mg ₃₆ Na ₁₄ Fe ₄ | 0.40 13.0 |
| Минеральные воды - холодные | | | | | |
| Ист. 1; 1927 г., Н.П.Шавров | очаг разгрузки | 0.33 излив | 3.3 - | HCO ₃ 74 SO ₄ 22 Cl ₄ Ca ₆ 5 Mg ₂₁ Na ₁₂ K ₂ | 1.3 8.5 |
| Скв.6-к; 1.08.1958 г., Э.М. Романова | 56–87 | 0.73 5.65 | 2.94 6/2 | HCO ₃ 77 SO ₄ 20 Cl ₃ Ca ₆ 0 Mg ₂₇ Na ₁₂ Al ₁ | 1.52 12.4 |
| Скв. 8; 1.08.1958 г., Е.С. Райхман | 110–130 | 0.58 излив | 2.65 6.2 | HCO ₃ 75 SO ₄ 22 Cl ₃ Ca ₆ 9Mg ₁₈ Na ₁₀ e ₂ K ₁ | 1.524 14.2 |
| Скв. 27; 22.08.66 г., М.А.Кашина | 437–532 | 1.04 74 | 1.19 6.7 | HCO ₃ 88 SO ₄ 9 Cl ₃ Ca ₄ 9 Mg ₃₉ Na ₁₂ | 0.607 15.2 |
| Скв. 20; 1955 г., В.Д. Соколов. | 51–70 | 0.16 излив | 3.78 6.3 | HCO ₃ 72 SO ₄ 25 Cl ₃ Ca ₆ 4 Mg ₂₅ Na ₁₀ K ₁ | 1.844 9.6 |
| Скв. 40; 10.07.1988 г., Н.С. Васильева | 65–129 | 0.60 излив | 4.09 6.3 | HCO ₃ 71 SO ₄ 26 Cl ₃ Ca ₅ 5 Mg ₂₈ Na ₁₆ K ₁ | 2.16 16.8 |
| Минеральные воды - тёплые | | | | | |
| Скв. 26; 19.11.1966 г., М.А. Кашина | 224–250 | 3.30 26 | 2.76 6.45 | HCO ₃ 75 SO ₄ 22 Cl ₃ Ca ₆ 0 Mg ₂₈ Na ₁₀ K ₂ | 1.302 24.0 |
| Скв. 34; 18.08.2015 г., Ю.И. Кустанов | 100–315 | 0.014 излив | 4.18 6.30 | HCO ₃ 74 SO ₄ 23 Cl ₃ Ca ₆ 0 Mg ₂₆ Na ₁₃ K ₁ | 0.772 20.5 |
| Минеральные воды - горячие | | | | | |
| Скв. 28; 15.06.1968., М.А. Кашина | 405–665 | 14.1 41.8 | 4.03 6.1 | HCO ₃ 70 SO ₄ 27 Cl ₃ Ca ₅ 8 Mg ₂₂ (Na+K) ₂₀ | 2.391 43.4 |
| Скв. 39; 15.11.1987 г., Н.С. Васильева | 472–635 | 10.2 31 | 4.16 нет св. | HCO ₃ 67 SO ₄ 26 Cl ₇ Ca ₅ 9 Mg ₂₀ Na ₂₀ K ₁ | 1.48 44.1 |
| Скв. 41; 7.06.1988 г., Н.С. Васильева | 438–596 | 4.9 20 | 3.75 6.56 | HCO ₃ 67 SO ₄ 29 Cl ₄ Ca ₅ 7 Mg ₂₄ Na ₁₇ K ₂ | 1.26 45.0 |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фактический материал проведенных геолого-гидрогеологических исследований на Аршан-Тункинском месторождении углекислых минеральных вод, позволяет рассматривать Тункинский и Кынгарский разломы, как гидрогеологические структуры, в пределах которых созданы условия, влияющие на формирование ионно-солевого состава и микрокомпонентов минеральных вод, их газонасыщенности и температуры [3].

Выделенные на рисунке (см. рис. 1) локальные тектонические разломы слабо изучены, но и они влияют на характер взаимоотношения минеральных вод месторождения с окружающими их пресными подземными водами. Таким образом, тектонический разлом является важным объектом исследования при изучении процесса взаимодействия «вода-порода».

3. Кустов Ю.И. Аршан-Тункинское месторождение минеральных лечебных вод на юго-западе Байкальской рифтовой зоны // Курортная база и природно-оздоровительные местности Тувы и сопредельных регионов. IV междунар. научно-практич. конф. 3-4 июля Кызыл, 2019 г. – С. 123-129.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильевский М.М., Толстихин Н.И. Минеральный источник «Аршан-Тункинский» // Мат. по геологии и полезным ископаемым Восточной Сибири, вып. 2. Иркутск, 1930. С. 1–35.

2. Кустов Ю.И. Влияние разломной тектоники юго-западного фланга Байкальского рифта на состав подземных минеральных вод Тункинской межгорной впадины //Тектонофизика и актуальные вопросы наук о Земле. Мат. докладов Всероссийской конф. Т.1. ИФЗ РАН. М., 2008. - С. 283-288.

4. Силин-Бекчурин А.И. Гидроминеральная база курорта «Аршан» // Мат. I конф. по изучению производительных сил Бурят-Монгольской АССР. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1935. С. 276–290.

Распространение бактерий различных эколого-трофических групп в холодных углекислых минеральных водах месторождения Мухен (Дальний Восток)

Лебедева Е.Г., Харитоновна Н.А., Брагин И.В.

ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия, E-mail: microbiol@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Изучено распространение бактерий различных эколого-трофических групп в минеральных углекислых водах Мухен. Показано присутствие небольшого количества физиологических групп и их низкая численность. В минеральных водах наибольшей численности достигали тионовые бактерии и микроорганизмы цикла азота, что указывает на преобладание в подземных водах процессов окисления восстановленных соединений серы и азота. В минеральных водах отмечены также очень низкие количества гетеротрофных сапрофитных бактерий, что свидетельствует о низком содержании органических веществ. Среди гетеротрофов преобладали палочковидные каталазоположительные бактерии рода *Bacillus* sp.

Spread of bacteria of various ecological and trophic groups in cold carbonic mineral waters of the Muchen deposit (Far East)

Lebedeva E.G., Kharitonova N.A., Bragin I.V.

Far Eastern Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia, E-mail: microbiol@mail.ru

ABSTRACT: The distribution of bacteria of various ecological and trophic groups in the mineral carbonic waters of Muchen was studied. The presence of a small number of physiological groups and their low numbers was shown. In mineral waters, thionic bacteria and microorganisms of the nitrogen cycle reached the highest numbers, which indicates the predominance of oxidation processes of reduced sulfur and nitrogen compounds in groundwater. In mineral waters, very low numbers of heterotrophic saprophytic bacteria are also noted, which indicates a low content of organic substances. Among the heterotrophs, rod-shaped catalase-positive bacteria of the genus *Bacillus* sp.

ВВЕДЕНИЕ

Подземные минеральные воды являются сложными многофазными системами, содержащими в растворенном виде различное количество химических, органических веществ и газов. Они обладают уникальным составом и целебными свойствами, что находит применение в лечении различных заболеваний. Углекислые минеральные воды - это уникальные и ценные гидроминеральные ресурсы, оказывающие лечебное воздействие на организм человека. По разнообразию типов и свойств минеральных вод Дальний Восток не уступает многим известным гидроминеральным районам Центральной Европы, Кавказа, Прибайкалья [7]. Известно, что важной составляющей минеральных вод являются микроорганизмы. Работы последних лет показывают, что микробиологические процессы активно изменяют гидрогеохимическую систему и частично преобразовывают физико-химические свойства подземных вод и пористое пространство водовмещающих пород [1-2]. Наиболее важными биохимическими процессами, протекающими в подземных водах с участием микроорганизмов, являются биогенная генерация CO₂, сульфатредукция, нитрификация и денитрификация. Поскольку минеральные воды активно используются в бальнеологических целях, необходимо не только исследовать химический состав минеральных вод, но

также проводить микробиологический мониторинг вод с целью выявления естественной и болезнетворной микрофлоры. Однако в настоящее время отсутствуют данные о распространении бактерий в углекислых минеральных водах месторождения Мухен. В связи с этим, целью работы было изучить распространение, состав и численность бактерий различных эколого-трофических групп в холодных углекислых минеральных водах месторождения Мухен.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования выбрано месторождение холодных углекислых минеральных вод Мухен (Пунчинский участок), которое расположено в районе им. Лазо Хабаровского края в бассейне р.Непту на нижней части левого склона долины р.Пунчи притока р. Мухен в 100 км к востоку от г. Хабаровска, в 30 км от п. Мухен. Углекислые минеральные воды Мухен залегают в грубообломочных континентальных олигоцен-миоценовых отложениях на глубине ~100 м. Отложения перекрыты мощным слоем базальтов – водоупором. Углекислые воды Мухен невысокой солёности, всего 0,35–0,54 г/л, pH 5,3–5,9, по составу HCO₃–Ca–Mg [7]. Пробы минеральных вод отбирали из самоизливающейся скважины №3 в условиях стерильности в стеклянные бутылки объемом 1500 мл в трех повторностях. Отбор проб осуществляли в

июне 2018 года. Пробы воды до лаборатории хранили в холодильнике не более суток. Нестабильные показатели химического состава (рН, минерализация и температура) измерялись непосредственно на месте. Водные пробы фильтровались через целлюлозный фильтр, с размером пор 0,45 мкм, и собирались в пластиковые пробирки. Для выявления и культивирования различных групп бактерий использовали традиционные методы практической микробиологии [4]. Численность различных эколого-трофических групп бактерий определяли методом предельных разведений и методом Коха [6]. Для определения наиболее вероятного числа клеток бактерий использовали таблицу МакКреди. Количество различных эколого-трофических групп бактерий определяли на специально подобранных селективных средах [3]. Для подземных вод с целью концентрирования бактерий производили фильтрацию 10-20 мл подземных вод на мембранные фильтры (0,2 мкм, 47 мм диаметр) с последующим их наложением на различные селективные среды. Бактерии выращивали в термостате при температуре 25 °С. Количество мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ) определяли методом посева на мясо-пептонный агар, со сроком инкубации 48–72 ч, при температуре 30 °С. Определение общих колиформных бактерий (ОКБ) проводили согласно МР № 96/225-1997 методом мембранной фильтрации 100 мл минеральной воды [5]. Количество анаэробных форм бактерий определяли культивированием в анаэроостате с использованием газогенерирующих пакетов BD GasPak EZ при температуре 25 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования химического состава минеральных углекислых вод Мухен показали, что подземные воды характеризовались низкой температурой 10⁰ С, рН вод составляло 5,3-5,9. В составе анионов преобладали гидрокарбонат (229-296 мг/л) и сульфат ион (2,0-15,2 мг/л), в составе катионов превалировали Са (20-36 мг/л) и Mg (19-26 мг/л). В газовом составе вод отмечены углекислый газ (99,3-99,5 %), азот (0,39-0,64%) и кислород (0,09-0,12 %) [7].

Результаты микробиологических исследований показали, что в подземных углекислых минеральных водах месторождения Мухен распространены бактерии различных эколого-трофических групп, которые характеризовались достаточно низкой численностью и небольшим составом функциональных групп микроорганизмов. Общее число сапрофитных гетеро-

трофных бактерий, осуществляющих деструкцию органических веществ в минеральных водах составляло 0,1×10¹ - 0,4×10² КОЕ/мл и было очень низким, что свидетельствует о низком содержании органических веществ в минеральных водах.

При этом количество анаэробных форм сапрофитных бактерий значительно превышало число аэробных бактерий (табл. 1). Сапрофитные бактерии, выделенные из минеральных вод на среде УК формировали крупные и мелкие матовые светло-бежевые колонии (рис. 1). Микроскопирование колоний и их анализ выявил присутствие подвижных каталазоположительных крупных палочек, предположительно относящихся к роду *Bacillus* sp.

Количество бактерий в подземных водах варьировало от 0 до 1,0×10³ кл/мл (табл. 1). Значительно преобладали в подземных водах хемолитотрофные тионовые бактерии (1,0×10³ кл/мл) и микроорганизмы геохимического цикла азота, особенно гетеротрофные нитрифицирующие (5,3×10² КОЕ/мл), аммонифицирующие уробактерии (3,2×10² КОЕ/мл) и азотфиксирующие микроорганизмы (2,5×10² КОЕ/мл) (табл. 1).

Таблица 1. Состав и численность бактерий различных эколого-трофических групп в подземных минеральных углекислых водах месторождения Мухен

| Физиологические группы бактерий: | |
|---|---------------------|
| КМАФАнМ, 30 ⁰ С КОЕ/мл | 0 |
| Общие колиформные бактерии, 37 ⁰ С, КОЕ/100 мл | 0 |
| Сапрофитные бактерии, аэробы КОЕ/20 мл | 0,1×10 ¹ |
| Сапрофитные бактерии, анаэробы КОЕ/20 мл | 0,4×10 ² |
| Олиготрофные бактерии, аэробы КОЕ/20 мл | 0 |
| Целлюлозоразлагающие бактерии кл/мл | 0 |
| Азотфиксирующие КОЕ/ мл | 2,5×10 ² |
| Аммонификаторы КОЕ/ мл | 3,2×10 ² |
| Автотрофные нитрификаторы кл/мл | 0 |
| Гетеротрофные нитрификаторы КОЕ/мл | 5,3×10 ² |
| Денитрифицирующие кл/мл | 0,4×10 ² |
| Тионовые кл/мл | 1,0×10 ³ |
| Сульфатредуцирующие кл/мл | 0 |
| Железоокисляющие автотрофы кл/мл | 0 |
| Железоокисляющие гетеротрофы КОЕ/10 мл | 0 |
| Марганецокисляющие гетеротрофы КОЕ/10 мл | 0 |
| Железовосстанавливающие КОЕ/30 мл | 0 |
| Марганцевосстанавливающие КОЕ/30 мл | 0 |
| Силикатные бактерии КОЕ/10 мл | 0 |

Тионовые бактерии в анаэробных условиях способны окислять восстановленные соединения серы до элементной серы с дальнейшим

образованием серной кислоты. Наиболее высокая численность тионовых бактерий отмечена в минеральных углекислых водах возможно связана с активной переработкой сульфидных минералов, которые присутствуют в достаточном количестве в водовмещающих породах месторождения. Доминирующее развитие бактерий цикла азота указывает на происходящие в подземных водах биогенных процессах окисления соединений азота с участием бактерий. Общие колиформные бактерии, являющиеся показателем фекального загрязнения, в 100 мл воды отмечены не были, что указывает на чистоту вод.

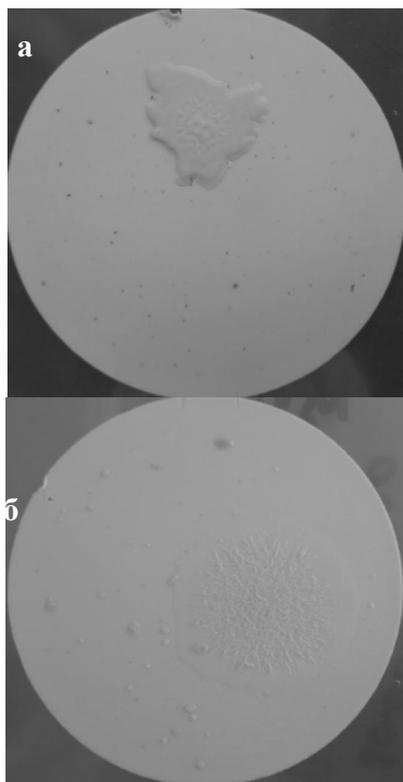


Рис. 1. Внешний вид колоний сапрофитных гетеротрофных бактерий, выделенных из минеральных углекислых вод месторождения Мухен (а- аэробы, б-анаэробы)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования распространения бактерий в месторождении углекислых минеральных вод Мухен выявили присутствие в них различных физиологических групп микроорганизмов, которые способны преобразовывать физико-химический состав минеральных вод, участвуя в геохимических циклах. Наибольшей численности в минеральных водах достигали тионовые бактерии и микроорганизмы геохимического цикла азота, что указывает на происходящие в подземных водах биогенных процессах окисления восстановленных соединений серы и азота с участием микроорганизмов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Калитина Е.Г. Харитоновна Н.А., Челноков Г.А., Вах Е.А. Микробиологический состав углекислых минеральных вод Приморского края (распространение, численность бактерий, условия их обитания) // Вестник ДВО РАН. – 2015. – №5. – С. 53-62.
2. Копылова Ю. Г., Наливайко Н. Г., Аракчаа К. Д., Гусева Н.В., Хващевская А.А., Шестакова А.В. Состав микрофлоры геохимического цикла углерода в углекислых водах природного комплекса Чойган (Тыва) // Курортная база и природные лечебно-оздоровительные местности Тувы и сопредельных регионов. – 2015. – № 2. – С. 66-80.
3. Кузнецов С.И., Дубинина Г.А. Методы изучения водных микроорганизмов. – М.: Наука, 1989. – 228 с.
4. Лысак В.В., Желдакова Р.А., Фомина О.В. Микробиология: практикум. – Минск: БГУ, 2015. – }115 с.
5. Методические рекомендации № 96/225. Контроль качества и безопасности минеральных вод по химическим и микробиологическим показателям. – Введ. 1997-04-07. – М.: Минздрав России, 1997. – 18 с.
6. Руководство к практическим занятиям по микробиологии / под ред. Н. С. Егорова. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 224 с.
7. Харитоновна Н.А., Шварцев С.Л., Лепокурова О.Е., Челноков Г.А. Уникальные углекислые минеральные воды месторождения Мухен (Хабаровский край) // Доклады академии наук – Т.475. № 6. – 2017. С. 685-690.

Гидрогеологические особенности формирования азотных термальных вод на примере месторождения Кульдур

Лямина Л.А., Харитоновна Н.А., Расторгуев А.В.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: lyamina-96@list.ru, tchenat@mail.ru, alvr9@mail.ru

Брагин И.В., Карабцов А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток, Россия, E-mail: bragin_ivan@mail.ru, karabzov@fegi.ru

Челноков Г.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Российской академии наук, г. Москва, Россия, E-mail: geowater@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В работе представлены результаты исследования химического, газового и изотопного состава термальных вод месторождения Кульдур, которые были проведены в 2015, 2018-2019 гг. Характеристики стабильных изотопов водорода и кислорода предполагают, что термы имеют метеорное происхождение, а зона питания расположена на высотных отметках 800-1000 м. По результатам геотермометрии максимальная температура «резервуара» составляет 130 °С, а самая большая глубина циркуляции 4800 м. Изотоп ^{14}C свидетельствует о том, что возраст терм составляет 1720 тыс. л. н., а по изотопу урана порядка 20000 тыс. л.н. Приведены результаты моделирования, которые дают представление о характере формирования азотных слабоминерализованных вод.

Hydrogeological features of the formation of nitrogen thermal waters on the example of the Kuldur Spa

Lyamina L.A., Kharitonova N.A., Rastorguev A.V.

Moscow State University, Moscow, Russia, E-mail: lyamina-96@list.ru, tchenat@mail.ru, alvr9@mail.ru

Bragin I.V., Karabtsov A.A.

Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia, E-mail: bragin_ivan@mail.ru, karabzov@fegi.ru

Chelnokov G.A.

Geological Institute RAS, Moscow, Russia, E-mail: geowater@mail.ru

ABSTRACT: The paper presents the results of study of the chemical, gas and isotopic composition of the thermal waters of the Kuldur Spa, which were conducted in 2015, 2018-2019. The characteristics of stable isotopes of hydrogen and oxygen suggest that the thermal groundwater are of meteoric origin, and the feeding zone is located at altitudes of 800-1000 m. According to the results of geothermometry, the maximum temperature of the «reservoir» is 123 °C, and the largest circulation depth is 4500 m. The ^{14}C isotope indicates that the age of the thermal groundwater is 1720 thousand years old, and the uranium isotope is about 20,000 thousand years old. The results of modeling are presented, which give the concept of the nature of the formation of nitrogen thermal waters.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в России значительно возрос интерес к геотермальным ресурсам как экологически чистому источнику энергии. Изучение характера циркуляции термальных вод в зонах разлома имеет решающее значение для понимания и эксплуатации геотермальных ресурсов на Дальнем Востоке.

Целью данной работы является определение характера циркуляции в гидротермальной системе, влияние разрывного нарушения на процессы переноса флюида, а также исследование области питания и ее высотные отметки, расчет

температуры коллектора, глубины циркуляции и возраста терм. В ходе изучения гидрогеологических условий месторождения Кульдур анализируются многочисленные изотопы, включая стабильные изотопы водорода и кислорода (δD и $\delta^{18}\text{O}$), изотопы гелия ($^3\text{He}/^4\text{He}$) и неона ($^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$), изотопы углерода ($\delta^{14}\text{C}$ и $\delta^{13}\text{C}$) и азота ($\delta^{15}\text{N}$).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования является месторождение азотных термальных вод Кульдур, расположенное на территории Еврейской автоном-

ной области (ЕАО) с географическими координатами: 49°15' с.ш. и 131°31' в.д.

Водовмещающие породы района исследования представлены гранитами, гранодиоритами и кварцевыми диоритами второй фазы тырмобуреинского комплекса ($\gamma\delta_2C_{2-3t}$) Пионерского гранитного массива.

Выход термальных вод обусловлен благоприятными геолого-структурными условиями в сочетании с достаточным количеством ресурсов подземных вод, нагретых до температуры 72-73 °С. Разгрузка осуществляется в местную гидросеть (р. Кульдур) и родниками по склонам долин. Питание терм происходит за счет инфильтрации атмосферных осадков.

Имеющиеся данные являются результатом исследований за несколько периодов полевых работ: 2015 г. и 2018-2019 гг. На месторождении Кульдур был произведен целый комплекс геологических и гидрогеологических исследований. С целью анализа химического и изотопного состава термальных вод были отобраны пробы воды, предварительно отфильтрованные через мембранный фильтр (0.45μ). Для определения катионов и кремния пробы воды подкислялись до $pH \approx 2$ (сверхчистая HNO_3), что предотвращает связывание в органические комплексы и развитие органики. Пробы для определения анионов не были подкислены. Все пробы воды были помещены в специальные пластиковые контейнеры и хранились до проведения лабораторных исследований в надлежащих условиях.

Пробы воды на изотопы ^{18}O , 2H не фильтровались и помещались в специальную посуду.

На месте были определены такие важные показатели, как pH , Eh , SEC , TDS , T °С, уровень воды в скважине.

Отбор газа для определения его состава производился в специальную стеклянную посуду.

Численное решение задачи было выполнено на основе программного кода Feflow [4], в основе которого лежит метод конечных элементов (МКЭ). Произведенная дискретизация рассматриваемой области, позволила вычлнить 1846 элемента с 1001 узлами. Неортогональная разбивка сетки позволяет более подробно учесть зону разрывного нарушения, русло реки Кульдур, являющееся дренажом для термальных вод.

Из-за недостаточной изученности и сложности геологического строения района двумерная профильная модель подразделялась на три зоны: а) зона термовыводящего канала, приуроченная к разрывному нарушению; б) зона повышенной терциноватости и в) зона монолитных скальных пород. Каждая из зон принимается однородной.

На верхней границе модели задается инфильтрационное питание (ГУ 2-го рода). Нижняя граница модели проведена на глубине 4500 м, что соответствует глубине формирования термальных вод. Нижняя и боковые границы непроницаемы. В ходе усовершенствования модели будет задаваться тепловой поток для расчета тепло-массопереноса в моделируемой области.

В данной работе рассматривается два варианта модели: 1) без учета разломной зоны и 2) с повышенным коэффициентом фильтрации в разломной зоне.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В термальных водах месторождения Кульдур можно отметить низкую минерализацию (0.22-0.38 г/л), достаточно высокие температуры (72-73 °С), которые остаются неизменными в период мониторинга с 1996 г. Данный факт говорит о постоянстве питания термальных вод, происходящее на период лета начала осени. Повышены концентрации фтора F^- до 20 мг/л, кремнием (более 100 мг/л H_2SiO_3). Содержание РЗЭ в изучаемых термах низкое (0.02-0.08 ppb), причем до 90% приходится на легкие РЗЭ.

На основе химических анализов проб воды, отобранных в 2018 г. и в 2019 г. из скважин 1-87, 2-87 и 3-87, были рассчитаны глубинные температуры с помощью геохимических геотермометров. Для расчетов использовались Na-K и кремниевые геотермометры. По Na-K геотермометру средний интервал температур составляет от 92 °С до 123 °С; по силикатному геотермометру средняя температура резервуара составила 101 °С.

С учетом того, что данное месторождение находится в области влияния Буреинской смешанной петро-гидрогеотермической провинции, геотермический градиент в данном районе колеблется от 25 °С/км до 45 °С/км. В пределах месторождения геотермический градиент по данным расчета принимается равным 26-27 °С/км [1].

$$q(mW/m^2) = 18.231 * \lg\left(\frac{He^3}{He^4}\right) + 181.82,$$

где q – плотность теплового потока, $\frac{He^3}{He^4}$ – соотношение изотопов гелия.

$$q = \gamma \cdot \lambda,$$

где γ – геотермический градиент, λ – теплопроводность пород.

По данным о температуре формирования вод и геотермическому градиенту региона можно определить глубину формирования вод по формуле:

$$h_{\text{форм}} = \frac{T}{\gamma},$$

где $h_{\text{форм}}$ – глубина формирования термальных вод, км; T – температура, °C; γ – геотермический градиент °C/км.

Для расчета глубины формирования азотных вод термального месторождения Кульдур возьмем полученные ранее данные по температуре $T = 123$ °C, $\gamma = 27$ °C/км и получаем $h_{\text{форм}} = 4555$ км составляет глубина формирования данных азотных терм.

Для определения генезиса термальных подземных вод месторождения Кульдур были использованы стабильные изотопы кислорода и водорода. Полученные данные показывают, что термальные воды месторождения Кульдур находятся вблизи линии Крейга (GMWL). В связи с полученным результатом можно сделать вывод, что термы имеют метеорное происхождение.

Разброс полученных данных по изотопному составу термальных вод оказался незначительным: для кислорода $\delta^{18}\text{O}$ от -13.2 ‰ до 14.6 ‰, а для водорода δD от -100.6 ‰ до -109.3 ‰. Можно отметить лишь некоторое улегчение изотопного состава терм по сравнению с поверхностными водами. Благодаря стабильным изотопам кислорода и водорода удалось определить высотные отметки области питания [2,3], которые составляют 800-1000 м над уровнем моря.

В водах месторождения Кульдур углекислота имеет биогенное происхождение ($\delta^{13}\text{C}$ от -18.1 до -30‰).

В 2018 г. были отобраны пробы на изотоп ^{15}N для определения генезиса азота. По полученным данным из скважины 1-87 $\delta^{15}\text{N} = 0.1\text{‰}$, что говорит о воздушном происхождении азота термальных вод.

Для определения источника гелия в 2018 г. были отобраны пробы на изотопы гелия. Данные об изотопном составе $^3\text{He}/^4\text{He}$ и $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ растворенных газов позволяют сделать предположение о коровом генезисе гелия ($^3\text{He}/^4\text{He}$ от 2.86×10^{-7} для скважины 3-87 до 4.12×10^{-7} для скважины 2-87). Также были рассчитаны пропорции соотношения атмосферного, корового и мантийного гелия [5]:

Расчеты показывают, что корового гелия 90-96%, атмосферного гелия 3-7%, а мантийного гелия 1-3%.

Оценка условного возраста термальных вод по методике А.И. Малова (по изотопии урана) и радиуглеродного датирования по изотопу ^{14}C дает представление о временном интервале условного времени взаимодействия системы вода-порода: от 1720 до 18265 (± 20) лет.

Результаты расчетов структуры потока для варианта без учета разрывного нарушения в виде изолиний напоров даны на рисунке 1. Изоли-

нии возраста подземных вод для этого варианта приведены на рисунке 2. Полученный возраст подземных вод вблизи курорта близок с результатами изотопных определений. Приведенные результаты показывают, что структура потока подземных вод в значительной степени контролируется питанием на водоразделах и разгрузкой в реку.

Второй расчетный вариант был выполнен с увеличенным до 1 м/сут коэффициентом в районе разрывного нарушения. Результаты расчетов структуры потока для варианта с повышенными фильтрационными свойствами в районе разрывного нарушения в виде изолиний напоров даны на рисунке 3. Изолинии возраста подземных вод для этого случая приведены на рисунке 4. Полученные результаты показывают, что разрывное нарушение способствует миграции вод большего возраста к земной поверхности.

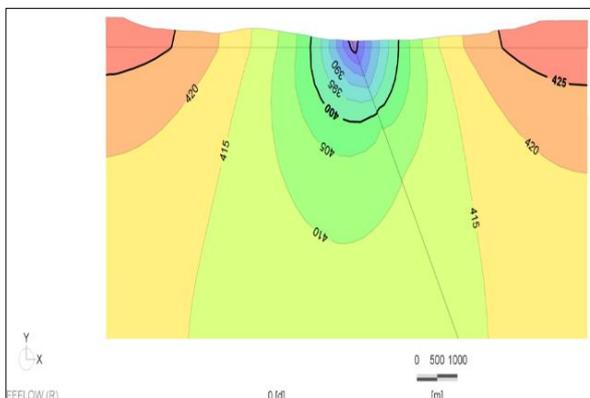


Рис. 1. Структура потока изолинии напоров без учета изменения фильтрационных свойств в пределах разрывного нарушения

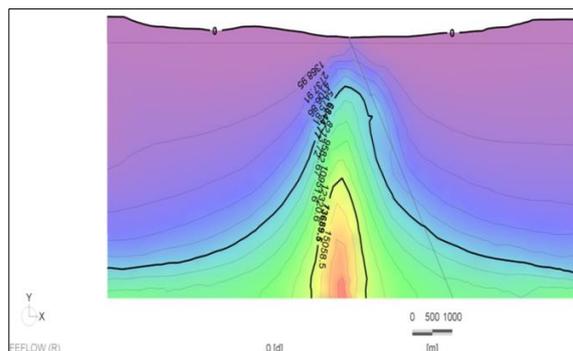


Рис. 2. Возраст подземных вод (годы), без учета изменения фильтрационных свойств в пределах разрывного нарушения

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Это исследование показало, что с помощью стабильных изотопов водорода и кислорода можно определить не только генезис термальных вод, но и уточнить расположение области питания. Зона разлома на месторождении может быть использована как канал миграции геотер-

мальных вод. При увеличении коэффициента фильтрации в разломной зоне увеличивается скорость потока и к зоне разгрузки происходит миграция более древних термальных вод. Полученные данные моделирования достаточно хорошо соотносятся с результатами определения периода водообмена по изотопам углерода и урана.

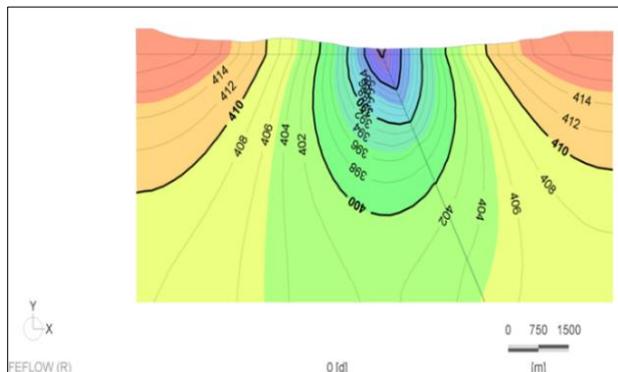


Рис. 3. Структура потока изолинии напоров с учетом изменения фильтрационных свойств в пределах разрывного нарушения

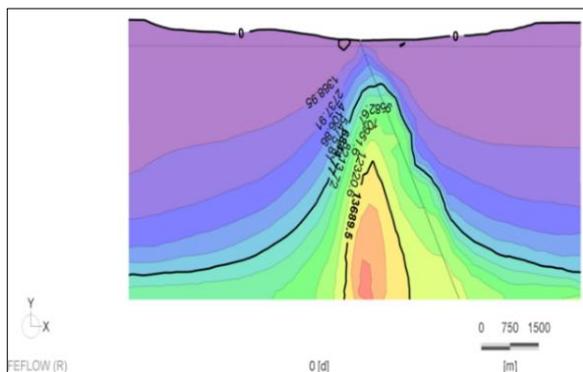


Рис 4. Возраст подземных вод (годы) с учетом изменения фильтрационных свойств в пределах разрывного нарушения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поляк Б.Г., Толстихин И.Н., Якуцени В.П. // Геотектоника. 1979. № 5. С. 3–23;
2. Bowen G.J., Wassenaar L.I., Hobson K.A. Global application of stable hydrogen and oxygen isotopes to wildlife forensics//JOURNAL OF OECOLOGIA, V.143, P.337-348, 2005;
3. Bowen, G. J., C. D. Kennedy, Z. Liu, and J. Stalker (2011), Water balance model for mean annual hydrogen and oxygen isotope distributions in surface waters of the contiguous United States, J. Geophys. Res., 116, G04011,2011;
4. Diersch H. J. G. FEFLOW.Finite Element Modeling of Flow, Mass and Heat Transport in Porous and Fractured Media// Springer-Verlag ,Berlin, Heidelberg, 2014,996 p;
5. Yuji Sano and Hiroshi. Wakita. Geographical Distribution of $^3\text{He}/\text{He}$ Ratios in Japan:Implications for Arc Tectonics and Incipient Magmatism// JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, V. 90, NO. B10, P. 8729-8741, 1985.

Геохимия промышленных рассолов Хорейверской впадины Печорского артезианского бассейна (Россия)

Митюшева Т. П., Амосова О. Е.

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия, E-mail: mityusheva@geo.komisc.ru

АННОТАЦИЯ: Показаны особенности формирования промышленных Cl–Na (Na–Ca) рассолов Хорейверской впадины Печорского бассейна на основе факторного анализа гидрохимических данных. Выявлены основные факторы, влияющие на накопление элементов в подземных водах. Проведена оценка степени концентрирования ценных компонентов в различных водоносных комплексах O–T возраста.

Geochemistry of industrial brines of the Khoreyver depression of the Pechora artesian basin (Russia)

Mityusheva T. P., Amosova O. E.

Institute of Geology of the Komi Science Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia, E-mail: mityusheva@geo.komisc.ru

The specific features of the formation of industrial Cl – Na (Na–Ca) brines of the Khoreyver depression of the Pechora basin based on factor analysis of hydrochemical data are shown. The main factors affecting the accumulation of elements in groundwater are identified. The degree of concentration of valuable components in various aquifers (O – T age) was made.

ВВЕДЕНИЕ

Проведенные А.Ф. Горбачевым (1961), ГП. Лысениным и др. (1969), В. М. Поповым (1979), В.М. Мильковым и др. (1985–91) и другими региональные исследования подземных вод Тимано-Печорского седиментационного бассейна показали, что пластовые рассолы являются кондиционным минеральным сырьем по содержанию полезных компонентов (Br, J, B, Sr, Li, Rb, солей кальция, натрия, калия и магния) [1, 5–7].

Целью работы является геохимическая характеристика пластовых рассолов Хорейверской впадины Печорского артезианского бассейна и выявление условий, способствующих накоплению ценных компонентов в водоносных комплексах (ВК).

Хорейверская впадина (рис. 1) – структура первого порядка Хорейверско-Печороморской синеклизы, с размерами 230 x 140 км [8]. Наличие погребенного Большеземельского палеосвода фундамента в значительной степени предопределило особенности строения и мощности (4–7 км) осадочного выполнения Хорейверской впадины. Длительные перерывы в осадконакоплении, сопровождались глубокими размывами (средне-ордовикских, верхнесилурийских, девонских, нижнекаменноугольных, нижнепермских) отложений до полного их отсутствия [4]. По мезозойскому и верхнепалеозойскому комплексам отложений Хорейверская впадина открывается в сторону акватории Печорского моря [8]. В пределах данной территории выявлено более 50 месторождений нефти и газа.

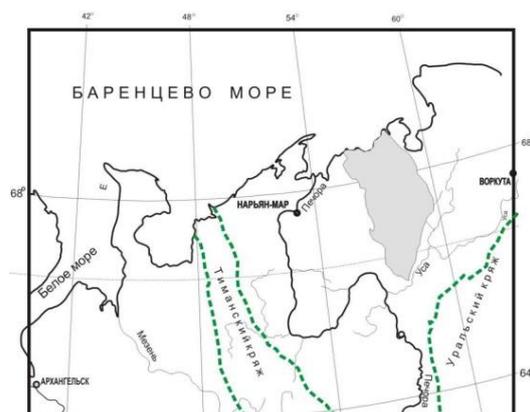


Рис. 1. Положение Хорейверской впадины

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Гидрогеологические данные по ВК от четвертичных до ордовикских отложений Хорейверской впадины накоплены с 70-х годов прошлого века. Разрез изучен до глубины 4,9 км. Результаты химического анализа вод по 359 точкам опробования собраны из фондовых и опубликованных работ различных организаций: ПГО «Ухтанефтегазгеология», ПГО «Архангельскгеология», ВНИИГАЗ, ТПО ВНИГРИ (ТП НИЦ), ВСЕГИНГЕО, ПечорНИПИнефть и др. Пластовые рассолы приурочены к водоносным комплексам: среднеордовикских, силурийских и нижнедевонских карбонатных отложений (O₂–S–D₁); верхнедевонско–нижнекаменноугольных (семилюкско–турнейских) карбонатных отложений (D₃–C₁); нижнекаменноугольно–нижнепермских (верхневизейско–нижнепермских) карбонатных отложений (C₁–P₁);

терригенных пермских (P₁₋₃) и триасовых (T) отложений.

Расчет статистических характеристик проведен с использованием программы Statistica 6.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассолы (минерализация свыше 35 г/л) Хорейверской впадины приурочены к водоносным толщам палеозоя и триаса (древнее T_{23nm}), залегающим на глубинах более 1150 м в зонах затрудненного и весьма затрудненного водообмена. Химический состав рассолов всех ВК хлоридный натриевый или кальциево-натриевый (Na – 57–84 и Ca – 11–38 %-экв), они относятся к хлоридному типу по классификации Курнакова–Валяшко ($r_{Na}/r_{Cl} < 0,85$, $Cl/Br < 293$, $(r_{Na}+r_{Mg})/r_{Ca} = 1.6-7.7$). Величина общей минерализации вод достигает 214 г/л, температура до 99°C, геотермический градиент варьирует в пределах 1.6–3.0°C/100м. Подземные воды имеют азотно-метановый состав водорастворенных газов, содержат сероводород до 154 мг/л. На рисунке 2 приведены медианные содержания основных анионов и катионов, ценных компонентов (Br, I, B, Sr, Li) в ВК гадогенных (преимущественно карбонатных) O₂–S–D₁, D₃–C₁, C–P₁ и терригенных P₂, T отложений.

Рассолы Хорейверской впадины карбонатных ВК палеозоя (O₂–S–D₁, D₃–C₁, C–P₁) являются промышленными поликомпонентными Li–Sr йодобромными (I>10, Br>200 мг/л). Йодобромные Li–Sr воды (I>10, B>75 мг/л) связаны в основном с ВК O₂–S–D₁ и D₃–C₁ отложений. Возможность накопления ценных элементов в пластовых водах впадины обусловлена морскими условиями осадконакопления в палеозое, высокой степенью постседиментационных преобразований вод и пород. Степень катагенетического преобразования органического вещества пород древнее раннепермского возраста соответствует прото- и мезокатагенезу (МК₁–МК₅ при R^a>7.0) [4].

Выявлено закономерное повышение концентраций макро- и микрокомпонентов с глубиной до 3200 м. В разрезе в O₂–S–D₁ ВК (рис. 2) наблюдается гидрохимическая инверсия – снижение содержаний ряда элементов и величины общей минерализации относительно D₃–C₁ ВК. Причиной этого может быть опресняющее воздействие пресных палеоинфильтрационных вод, проникших в период предраннефранского размыва, особенно на приподнятых участках. Возможно и флюидное питание за счет конденсационных, солюционных, дегидратационных вод.

Накопление химических элементов в подземных водах ВК оценено с помощью коэффици-

ента концентрирования (Кк) (рис. 3), представляющего собой отношение содержания элемента в исследуемых рассолах к среднему составу морской воды по М. Г.Хорн [9] и В.В.Гордееву [3]. Рассолы Хорейверской впадины значительно более насыщены (до 300-кратного количества по медианным значениям) элементами, чем морская вода, минерализация вод возросла до 5 раз (рис. 3). Исключением являются низкие концентрации сульфат-иона по всему разрезу, Кк которого составляют 0,01–0,33, а также Кк_{Mg} и Кк_{HCO₃} <1 в ВК пермских и триасовых отложений. Максимальная степень накопления наблюдается по отдельным пробам для йода Кк_I≤1057, лития Кк_{Li}≤227 и стронция Кк_{Sr}≤108. Из ценных компонентов наименьшее значение Кк имеет бром, степень его концентрирования аналогична натрию и хлору.

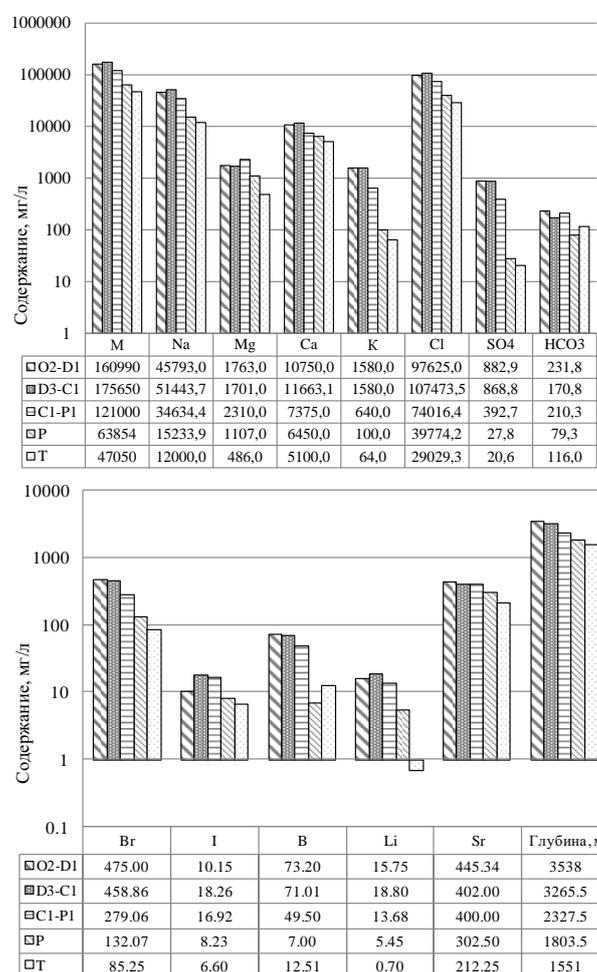


Рис. 2. Распределение содержаний (медиан) компонентов в рассолах водоносных комплексов Хорейверской впадины.

Интенсивность миграции и накопления элементов по ВК оценена путем сопоставления с хлором (Кк_{Cl} от 1,5 для вод триаса, до 5,7 для D₃–C₁ ВК), источником которого являются первичные морские (океанические) воды, и он почти не участвует во вторичных процессах преобразования вод и пород. Элементы (I, Li, Sr, Ca, Br),

имеющие K_k выше величин K_{kCl} , имеют кроме процессов концентрирования седиментогенных вод и другие источники поступления в подземные рассолы. Источником элементов могут служить водомещающие разнообразие по литологическому составу породы, органическое вещество. Дефицит относительно морской воды сульфат-иона, магния и гидрокарбонат-иона свидетельствует об их активном участии в процессах ионного обмена, сульфатредукции и вторичного минералообразования – образования доломита, гипса, ангидрита и др.

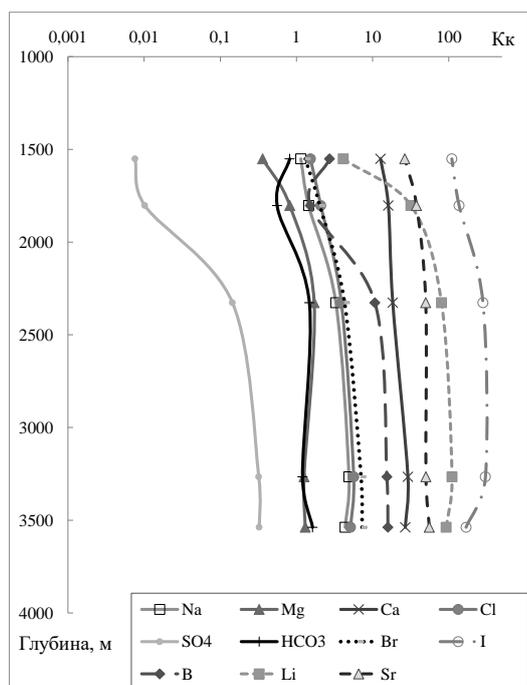


Рис. 3. Распределение коэффициента концентрации элементов (K_k) в рассолах Хорейверской впадины (отношения величины медиан компонентов в ВК к морской воде по [3, 9])

Факторный анализ (методом главных компонент) для подземных рассолов Хорейверской впадины, выполненный по 82 точкам опробования (выборка осуществлена по всем компонентам) показал, что на формирование и пространственное (в плане и геологическом разрезе) распределение рассолов влияют четыре основных фактора, которые объясняют 77 % общей дисперсии выборки. Выбор числа факторов проведен на основе критериев Кайзера и «каменистой осыпи».

Признаковая структура первого фактора выделяется наиболее четко (48,6 % общей дисперсии исходных характеристик), высокие факторные нагрузки ($>0,7$) приходятся на содержания Cl, Na, Ca, K, Br, величину минерализации и глубину залегания ВК. Фактор объясняет процессы формирования состава подземных рассолов за счёт концентрирования погребенных вод морских (или осолоненных) бассейнов. Второй

фактор (15,0% общей дисперсии) показывает влияние вторичных преобразований (растворение и выщелачивание, сорбционные и ионообменные реакции и др., образование вторичных доломитов и ангидритов, сульфидов и др. минералов) в системе взаимодействия вода – порода – газ – органическое вещество на химический состав хлоридных рассолов. Большие (до 0,7) нагрузки характерны для Mg и Sr, значительные отрицательные корреляционные связи с фактором имеют сульфат- и гидрокарбонат ионы. На третий и четвертый факторы приходится менее 10% общей дисперсии признаков на каждый. Фактор 3 отмечен умеренными (0,4–0,5) нагрузками на йод и коэффициент метаморфизации вод ($r_{Na/rCl}$) и отрицательными на бор и стронций. Совокупность признаков отражает эпигенетические преобразования рассеянного органического вещества пород под воздействием повышающейся температуры по мере увеличения глубины залегания. Четвертый фактор показал единственную сильную нагрузку для гидрокарбонат-иона. Вероятно, он также как и второй фактор, иллюстрирует влияние на состав вод катагенетических изменений органо-минерального комплекса водомещающих отложений. Наибольшее присутствие иона HCO_3^- наблюдается в отдельных точках опробования рассолов различных структур Хорейверской впадины карбонатных ВК O–S–D₁, D₃–C₁, C–P₁ при $pH > 5,5$ на глубинах свыше 2,0 км и температуре 50–90°C. Содержания ионов HCO_3^- и водорастворенной CO_2 определяют процессы растворения и выщелачивания пород, образование вторичных карбонатов и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В формировании химического состава промышленных хлоридных рассолов Хорейверской впадины в условиях замедленного водообмена выделено несколько основных факторов, ведущую роль играют процессы концентрирования седиментационных вод морского генезиса, ионный обмен и эпигенетические постседиментационные преобразования органо-минерального комплекса водомещающих отложений в системе взаимодействия вода–порода–газ–органическое вещество.

В рассолах, находящихся в зоне катагенеза, с увеличением глубины залегания отложений и температуры наблюдается метаморфизация вод, которая выражается в изменении состава подземных вод (в большей степени катионов – снижении доли Ca^{2+} и росте Na^+), в уменьшении хлорбромного и магнийхлорного генетических коэффициентов. Выявлен инверсионный тип гидрохимической зональности подземных

вод Хорейверской впадины, характерный для Печорского бассейна в целом.

Статистическими методами установлено, что рассолы, приуроченные к карбонатным ВК палеозоя (O_2-S-D_1 , D_3-C_1 , $C-P_1$) и терригенным пермским и триасовым породам, существенно различаются по составу макро- и микрокомпонентов, что свидетельствует не только о различной степени метаморфизации вод и катагенетических изменений отложений, но и об обособленности развития ВК за длительный период геологической истории. А также доказывает отсутствие перетоков между ВК и хорошие изолирующие свойства региональной нижнепермской ($P_{1ag}-P_{1k}$) терригенно-галогенной флюидоупорной толщи.

Исследования распространения по площади Хорейверской впадины и в гидрогеологическом разрезе промышленных йодобромных и йодоборных вод, обогащенных редкими металлами (Sr, Li и др.), подтвердили перспективность рассолов допермского возраста для комплексного извлечения полезных компонентов. Наиболее перспективным объектом для извлечения гидроминерального сырья являются рассолы D_3-C_1 и $C-P_1$ отложений.

Исследования проведены в ходе выполнения государственного задания по теме «Научные основы эффективного недропользования, развития и освоения минерально-сырьевой базы, разработка и внедрение инновационных технологий, геолого-экономическое районирование Тимано-Североуральского региона» (№ 0416-2016-0006)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондаренко С. С., Куликов Г. В. Подземные промышленные воды. – М.: Недра, 1984.
2. Валяшко, Поливанова А. И., Жеребцова И. К. и др. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. – М.: Наука, 1965. – 160 с.
3. Гордеев В.В., Лисицын А.П. Микроэлементы // Химия океана. Т.1. Химия вод океана. – М.: Наука, 1979. – С.337–375.
4. Данилевский С. А., Склярова З. П., Трифачев Ю. М. Геофлюидальные системы Тимано-Печорской провинции. – Ухта, 2003. – 298 с.
5. Лысенин Г. П., Солнцев О.А., Осинников А.Н. и др. Составление прогнозной карты эксплуатационных ресурсов йодо-бромных вод и других микроэлементов вод нефтяных месторождений – Ухта, 1969. Рукописная.
6. Мильков В.М. Люосев В.Г., Руфов С.Б. Геолого-экономическое обоснование целесообразности использования попутных и пластовых вод нефтяных и газовых месторождений Тимано-Печорской провинции в качестве сырьевого источника. – Ухта, 1991. Рукописная.
7. Митюшева Т. П., Амосова О.Е. Применение факторного анализа при изучении подземных промышленных йодобромных вод Тимано-Североуральского региона // Вода: химия и экология. – 2013. – № 9. – С. 78–86.
8. Прищепа О. М., Богацкий В. И., Макаревич В. Н., Чумакова О. В. Новые представления о тектоническом и нефтегазогеологическом районировании Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2011.– Т. 6. – № 4. URL: http://www.ngtp.ru/rub/4/40_2011.pdf (дата обращения: 05.09.2017).
9. Хорн Н. А. Морская химия: структура воды и химия гидросферы. – М.: Мир, 1972. – 398 с.

Гидрогеохимические особенности разных типов флюидных систем

Никитенко О.А.

Институт морской геологии и геофизики Дальневосточного отделения Российской академии наук, Южно-Сахалинск, Россия, E-mail: nikitenko.olga@list.ru

АННОТАЦИЯ: В работе выполнен сравнительный анализ гидрогеохимических показателей для флюидных систем разных типов: грязевых вулканов, термальных источников, осадочно-гидротермальных и гидротермально-магматических систем. Установлено, что отсутствуют какие-либо явно выраженные различия между химическим составом вод грязевых вулканов и осадочно-гидротермальных систем. Это оставляет открытым вопрос о разном генезисе данных флюидных систем. Тогда как гидротермально-магматические системы характеризуются уникальными гидрогеохимическими свойствами, которые существенно отличаются от остальных рассматриваемых флюидных систем.

Hydrogeochemical features of different types of fluid systems

Nikitenko O.A.

Institute of Marine Geology and Geophysics, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia, E-mail: nikitenko.olga@list.ru

ABSTRACT: The present paper is a comparative study of hydrogeochemical characteristics of the different types of fluid systems: mud volcanoes, thermal springs, sediment-hosted hydrothermal systems and hydrothermal-magmatic systems. It was found that there are no any pronounced differences between the chemical composition of the waters of mud volcanoes and sediment-hosted hydrothermal systems. This leaves open the question of the different genesis of these fluid systems. Whereas hydrothermal-magmatic systems are characterized by unique hydrogeochemical properties, which differ significantly from the other fluid systems under consideration

ВВЕДЕНИЕ

В земной коре содержатся флюиды, различающиеся по своему составу и происхождению. Флюидная активность недр проявляется в многообразии форм разгрузки флюидов на земную поверхность – термальных источников, грязевых вулканов, грязевых котлов и т.д. Для разграничения разных форм разгрузки подземных флюидов на земную поверхность часто используются их геоморфологические характеристики. Однако очевидно, что разграничение, основанное только на морфологических признаках подобных геологических объектов, является достаточно субъективным. Например, к грязевым вулканам некоторые исследователи относят грязевые котлы и грифоны на магматических вулканах. Поэтому типизация флюидных систем по геохимическим признакам на сегодняшний день является актуальной задачей.

В работе [6] предложено разделять флюидных системы на три типа – гидротермально-магматические, осадочно-углеводородные и осадочно-гидротермальные. В качестве критериев разделения были выбраны газогеохимические особенности флюидов и региональные геологические условия. Стоит отметить, что грязевые вулканы в указанной работе относят ко второму типу, отделяя их от внешне схожих с ними осадочно-гидротермальных систем. К осадочно-гидротермальным системам было

предложено относить, в частности, флюидную систему Lusi, которая изначально считалась грязевым вулканом. Анализ работы [6] показывает, что границы между флюидными системами разных типов являются довольно нечеткими и этот вопрос требует проведения дополнительных исследований.

Для определения генезиса флюидных систем информативной может являться их гидрогеохимическая специализация. Различные источники и условия формирования подземных флюидов в той или иной степени находят отражение в изотопном и химическом составе водной компоненты флюида. В этой связи целью настоящей работы являлось определение возможных критериев разграничения разных типов флюидных систем по гидрогеохимическим данным.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для выявления критериев разделения разных типов флюидных систем по геохимическим признакам проводился сравнительный анализ химического состава водной компоненты флюидов. Сравнение проводилось на основе собственных и опубликованных [1-5, 7, 8] гидрогеохимических данных для флюидных систем разного типа. В качестве объектов исследований были выбраны грязевые вулканы Азербайджана, Керченского п-ова и о-ва Сахалин (Южно-Сахалинский грязевой вулкан), Дагинское

месторождение термоминеральных вод (о-в Сахалин), осадочно-гидротермальные системы Salton Sea (США, Калифорния) и Lusi (Индонезия), а также гидротермально-магматические системы Камчатки и Курильских о-вов, включающие грязевые котлы кальдеры Узон, вулкана Мутновский (п-ов Камчатка) и вулкана Баранского (о-в Итуруп), термальные источники кальдеры Головнина на берегах озера Кипящее и вулкана Менделеева в районе ручья Кислый (о-в Кунашир).

В соответствии с типизацией флюидных систем, предложенной в работе [6], грязевые вулканы и термальные источники Дагинского месторождения в настоящей работе были отнесены к осадочно-углеводородным системам.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ собранных данных показал, что рассматриваемые флюидные системы довольно сильно различаются по гидрогеохимическим параметрам. Минерализация исследуемых вод изменяется в очень широких пределах: от нескольких десятков миллиграммов до сотен граммов на литр. Показатель рН также сильно варьирует: от ультракислых до щелочных зна-

чений. При этом уровень минерализации и показатель рН связаны между собой нелинейной корреляционной зависимостью (рис. 1). На рисунке 1 видно, что фигуративные точки на графике образуют два обособленных поля. Для флюидных систем, расположенных в районах магматического вулканизма, характерны очень низкие значения рН – основная часть точек находится в ультракислой–кислой области. Минерализация и рН этих вод связаны отрицательной зависимостью – по мере роста минерализации закономерно уменьшаются значения рН. В свою очередь, воды грязевых вулканов, термальных источников Дагинского месторождения, а также Salton Sea и Lusi имеют более высокий показатель рН и в основном располагаются в околонейтральной–щелочной области. Для этих вод зависимость между минерализацией и рН имеет положительный характер – с повышением минерализации отмечается возрастание величины рН. Стоит отметить, что для каждой отдельной флюидной системы зависимость между минерализацией и рН имеет разную силу связи, а в некоторых случаях зависимость вовсе отсутствует.

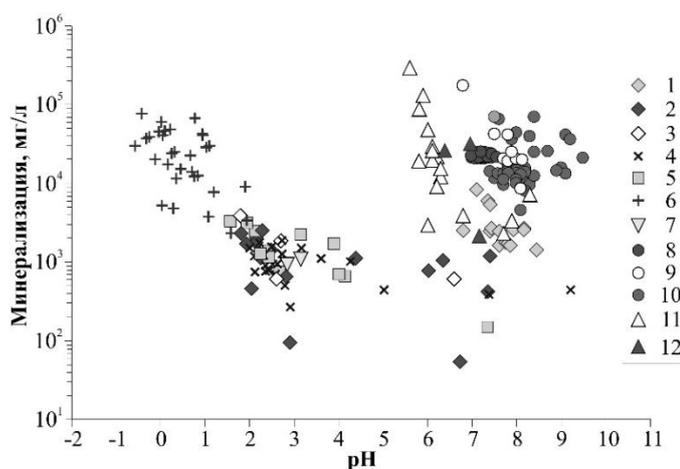


Рис. 1. Соотношение общей минерализации и рН вод разных типов флюидных систем: 1 – Дагинские термальные источники, 2 – термальные источники кальдеры Головнина на берегах оз. Кипящее; 3 – термальные источники вулкана Менделеева в районе руч. Кислый; 4 – грязевые котлы кальдеры Узон; 5 – грязевые котлы вулкана Мутновский (Северо-Мутновское фумарольное поле); 6 – грязевые котлы вулкана Мутновский (Донное фумарольное поле); 7 – грязевые котлы вулкана Баранского; 8 – Южно-Сахалинский грязевой вулкан; 9 – грязевые вулканы Азербайджана; 10 – грязевые вулканы Керченского п-ова; 11 – Salton Sea; 12 – Lusi.

Концентрации основных катионов и анионов в водах разных флюидных систем также значительно отличаются. В ряде случаев эти различия могут составлять несколько порядков. Кроме того, во многих отдельных флюидных системах химический состав вод весьма неоднороден и имеет различную минерализацию. Основными анионами вод грязевых котлов и термальных источников на магматических вулканах являются Cl^- и SO_4^{2-} в разном соотноше-

нии и разных концентрациях. Катионный состав этих вод очень неоднороден. Катионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} , которые обычно являются основными в природных водах, составляют меньшую долю в водах вулкано-гидротермальных систем. Главной особенностью этих вод является высокие концентрации алюминия и железа, которые играют преобладающую роль в их составе. Однако в некоторых случаях Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} выступают доминирующими катионами.

Между тем воды грязевых вулканов, Дагинского месторождения и осадочно-гидротермальных систем Salton Sea и Lusi очень схожи по своему химическому составу. В катионном составе вод грязевых вулканов доминирует Na^+ , среди анионов – Cl^- и HCO_3^- в разном соотношении. Воды осадочно-гидротермальных систем Salton Sea, Lusi, а также Дагинских термоминеральных источников характеризуются практически исключительным преобладанием Na^+ и Cl^- в своем составе. К второстепенным катионам и анионам этих вод относятся K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и SO_4^{2-} .

Между содержанием Na^+ и Cl^- в водах грязевых вулканов, термальных вод Дагинского месторождения, Salton Sea и Lusi установлена сильная корреляционная зависимость. Коэффициент корреляции Пирсона между Na^+ и Cl^- для вод грязевых вулканов составляет 0,89, для вод Дагинского месторождения, Salton Sea и Lusi – коэффициент корреляции близок к единице. Повышение минерализации в этих водах происходит главным образом за счет увеличения концентрации этих элементов (коэффициенты корреляции Пирсона близки к единице). Также высокая корреляционная зависимость между Na^+ и Cl^- говорит об общности их источника. В свою очередь, для вод грязевых котлов и термальных источников на магматических вулканах корреляция между Na^+ и Cl^- не установлена (коэффициент корреляции Пирсона равен 0,19). Тогда как общая минерализация этих вод связана прямой зависимостью с содержанием таких анионов как Cl^- и SO_4^{2-} (коэффициент корреляции Пирсона равен 0,99 и 0,40 соответственно), а также Al и Fe (коэффициент корреляции Пирсона равен 0,52 и 0,54 соответственно).

Отношение Na/Cl , которое обычно используется для выяснения генезиса природных вод, для Lusi и Salton Sea в среднем составляют 0,63 и 0,67 соответственно, что очень близко к аналогичному отношению для морской воды (которое составляет 0,55). В термальных водах Дагинского месторождения отношение Na/Cl в среднем составляет 0,72, что тоже является довольно близким к значению данного показателя для морской воды. Для вод грязевых вулканов отношение Na/Cl изменяется довольно в широких пределах, составляя в среднем 0,88 для вод вулканов Азербайджана, 1,01 для вод вулканов Керченского п-ова и 1,48 для вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Исходя из предположения, что водное питание грязевых вулканов происходит за счет разгрузки седиментационно-погребенных морских вод, отношение Na/Cl отражает разную степень метаморфизации этих вод.

Воды флюидных систем районов магматического вулканизма из-за пестроты химического состава характеризуются очень широким диапазоном значений Na/Cl . Однако для этих вод в основном характерны или очень низкие или, наоборот, очень высокие значения отношения Na/Cl , которые существенно отличаются от данного соотношения в морской воде. Значения Na/Cl в водах гидротермально-магматических систем регулируются соотношением Cl^- и SO_4^{2-} . При доминировании в анионном составе Cl^- в водах наблюдается снижение значений Na/Cl . Отдельно здесь необходимо отметить воды грязевых котлов на вулкане Мутновский в пределах Донного фумарольного поля, для которых характерны наиболее высокие концентрации Cl^- (до 74 г/л) и соответственно самые низкие значения Na/Cl (в среднем 0,01). Наиболее высокие значения отношения Na/Cl установлены для вод грязевых котлов кальдеры Узон, для которых максимальное значение этого показателя достигает 1700.

Важнейшими показателями специфики исследуемых вод является содержание таких микрокомпонентов как Li и B, которые отражают глубину и степень метаморфизации подземных вод. Концентрации данных элементов в водах рассматриваемых флюидных систем довольно сильно различаются (рис. 2). Однако четкого разделения разных типов флюидных систем на диаграмме $\text{Cl}-1000*\text{Li}-25*\text{B}$ не наблюдается. Соотношение концентраций Cl, Li и B показало, что довольно сильно обогащены бором и литием воды грязевых вулканов. Также достаточно высокое содержание лития установлено в водах осадочно-гидротермальной системы Salton Sea. Воды гидротермально-магматических систем характеризуются разной степенью обогащения бором и литием, однако, большая часть проб отличается достаточно низким содержанием данных элементов. Исключением этому являются воды термальных источников кальдеры Головнина на берегах оз. Кипящее и грязевых котлов кальдеры Узон, для которых характерно значительное обогащение данными микроэлементами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный сравнительный анализ гидрогеохимических характеристик гидротермально-магматических, осадочно-углеводородных и осадочно-гидротермальных систем показал, что границы между флюидными системами разных типов являются нечеткими. Гидрогеохимические параметры флюидов не позволяют произвести типизацию этих систем.

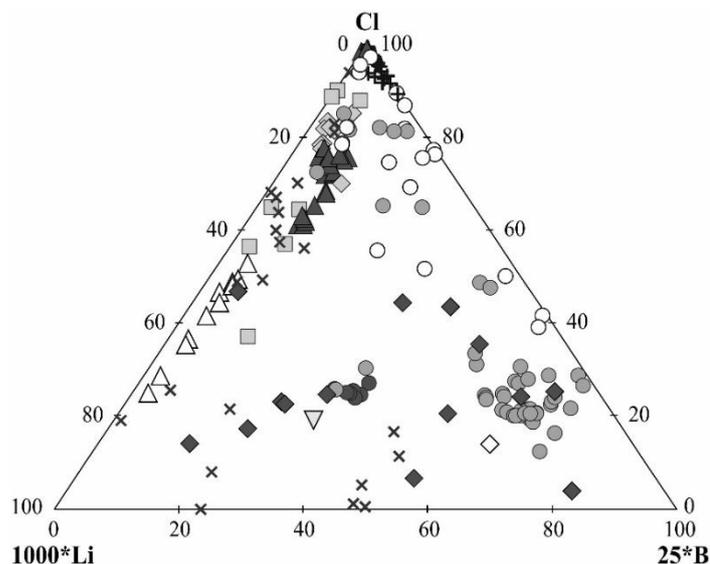


Рис. 2. Соотношение концентраций Cl, Li и B (в мг/л) в водах разных типов флюидных систем. Условные обозначения см. на рис. 1.

Сравнительный анализ химического состава жидкой фазы выбросов грязевых вулканов и осадочно-гидротермальных систем Salton Sea и Lusi показывает, что эти флюидные системы имеют схожие гидрогеохимические признаки, что оставляет открытым вопрос о разном генезисе данных флюидных систем. В свою очередь, гидротермально-магматические системы характеризуются довольно уникальными гидрогеохимическими свойствами, которые существенно отличаются от остальных рассматриваемых флюидных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 17-17-01056.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бортникова С.Б., Бессонова Е.П., Гора М.П. и др. Газогидротермы активных вулканов Камчатки и Курильских островов: состав, строение, генезис. – Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2013. – 282 с.
2. Жарков Р.Ф. Современные физико-химические особенности термоминеральных вод Дагинского месторождения (о. Сахалин) // Мониторинг, наука и технологии. – Вып. 4. – № 37. – 2018. – С. 35-40.
3. Калачева Е.Г., Таран Ю.А. Процессы, контролирующие изотопный состав (δD и $\delta^{18}O$) термальных

вод Курильской островной дуги // Вулканология и сейсмология. – № 4. – 2019. – С. 3–17.

4. Mazzini A., Svensen H.H., Etiope G., Onderdonk N., Banks D. Fluid origin, gas fluxes and plumbing system in the sediment-hosted Salton Sea Geothermal System (California, USA) // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – V. 205. № 3-4. – 2011. – P. 67-83.
5. Mazzini A., Scholz F., Svensen H.H., Hensen C., Hadi S. The geochemistry and origin of the hydrothermal water erupted at Lusi, Indonesia // Marine and Petroleum Geology. – V. 90. – 2018. – P. 52-66.
6. Procesi M., Ciotoli G., Mazzini A., Etiope G. Sediment-hosted geothermal systems: Review and first global mapping // Earth-Science Reviews. – V. 192. – 2019. – P. 529–544.
7. Svensen H., Karlsen D.A., Sturz A., Backer-Owe K., Banks D.A., Planke S. Processes controlling water and hydrocarbon composition in seeps from the Salton Sea geothermal system, California, USA // Geology. – V. 35. – № 1. – 2007. – P. 85-88.
8. Sokol E.V., Kokh S.N., Kozmenko O.A., Lavrushin V.Yu., Belogub E.V., Khvorov P.V., Kikvadze O.E. Boron in an onshore mud volcanic environment: Case study from the Kerch Peninsula, the Caucasus continental collision zone // Chemical Geology. – V. 525. – 2019. – P. 58-81.

Закономерности распределения микрокомпонентов в грязевулканических водах

Никитенко О.А.

Институт морской геологии и геофизики Дальневосточного отделения Российской академии наук, Южно-Сахалинск, Россия, E-mail: nikitenko.olga@list.ru

АННОТАЦИЯ: В данной работе приведены результаты обобщения и анализа общемировых данных о микроэлементном составе вод наземных грязевых вулканов из разных регионов мира. Установлено, что грязевулканические воды обогащены по сравнению с морской водой Be, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, I, Cs, Ba, W, Tl, Pb, Th, U. Показано также, что воды грязевых вулканов являются естественными источниками поступления в окружающую среду экологически опасных микрокомпонентов.

Patterns of the distribution of trace elements in waters from mud volcanoes

Nikitenko O.A.

Institute of Marine Geology and Geophysics, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia, E-mail: nikitenko.olga@list.ru

ABSTRACT: The results of generalization and analysis of worldwide data on the trace elements in waters terrestrial mud volcanoes from different regions of the world presented in this paper. The data obtained showed that mud volcanic waters is enriched with Be, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, I, Cs, Ba, W, Tl, Pb, Th, U in comparison with seawater. It was found that mud volcanic waters are natural source of environmentally hazardous trace elements.

ВВЕДЕНИЕ

Грязевой вулканизм представляет собой широко распространенное геологическое явление, которое обусловлено вертикальной миграцией подземных флюидов в разломных зонах земной коры. Гидрогеохимические исследования грязевых вулканов ведутся уже около ста лет. За это время в литературе был накоплен достаточно большой объем данных о химическом составе грязевулканических вод из разных регионов мира. Однако анализ глобальных закономерностей распределения микрокомпонентов в этих вод не проводился. Понимание закономерностей распределения микрокомпонентов в водах грязевых вулканов на глобальном уровне является одной из актуальных проблем современной геохимии. Химический состав грязевулканических вод, в том числе микрокомпонентный, формируется сложным образом в результате многоступенчатых процессов, протекающих с разной интенсивностью. Идентификация ключевых процессов формирования химического состава грязевулканических вод на сегодняшний день является одной из главных задач при обосновании механизмов формирования грязевулканических систем.

Интерес к изучению микрокомпонентного состава грязевулканических вод вызван еще и тем, что деятельность грязевых вулканов оказывает существенное влияние на окружающую среду, выступая мощным геоэкологическим фактором. Грязевые вулканы выносят на зем-

ную поверхность большие объемы минерализованных подземных вод, содержащих экологически опасные (токсичные) микроэлементы. Аккумуляция таких микроэлементов приводит к формированию локальных геохимических аномалий в радиусе воздействия грязевого вулкана, что может оказывать негативное воздействие на живые организмы экосистем. В связи с этим исследования грязевулканических вод в качестве источника микроэлементной нагрузки на окружающую среду является важной задачей для экологической геохимии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе обобщены и проанализированы опубликованные сведения [1,2 4-9 и др.], а также собственные данные о микроэлементном составе вод наземных грязевых вулканов, расположенных в разных странах мира – Азербайджане, Грузии, Индии (Андаманские о-ва), Италии, Китае, России (Керченский п-ов, Таманский п-ов, о-в Сахалин), США (Аляска), Тайване, Туркменистане, Тринидаде и Тобаго. Результаты исследований различных авторов были сведены в общую базу данных, которая насчитывает более 250 проб. Анализ систематизированных данных проводился с помощью методов математической статистики. Для грязевых вулканов Азербайджана, Керченского и Таманского п-овов использовались результаты собственных гидрогеохимических исследований.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Систематизация и анализ общемировых данных показали, что микроэлементный состав вод грязевых вулканов очень разнообразен и характеризуется повышенным содержанием широкого перечня элементов относительно морской воды. Исходя из средних концентраций микроэлементов, воды грязевых вулканов мира обо-

гащены по сравнению с морской водой Be, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, I, Cs, Ba, W, Tl, Pb, Th, U (рис. 1).

Сравнительный анализ микрокомпонентного состава грязевулканических вод из разных регионов показал, что среднее содержание многих микроэлементов в них довольно сильно различается (рис. 2).

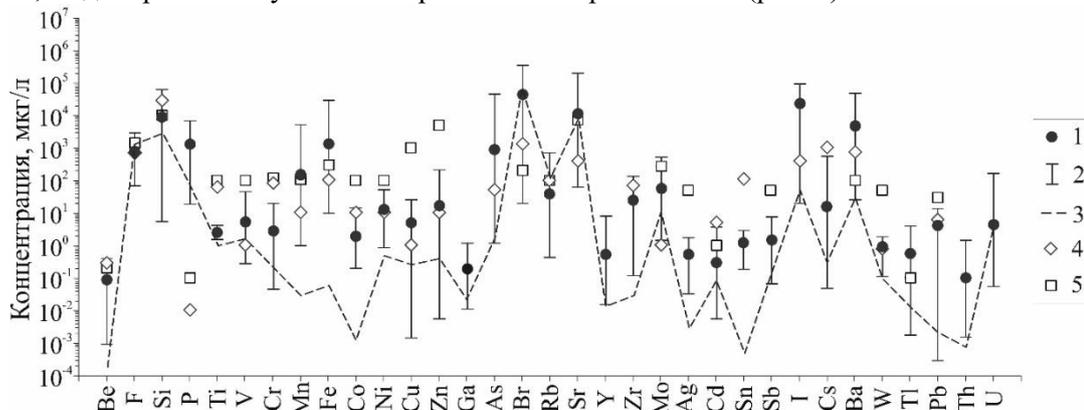


Рис. 1. Сопоставление содержания микроэлементов в грязевулканических водах (1 – среднее значение, 2 – минимальное и максимальное значения) с кларком морской воды (3) и с ПДК для вод рыбохозяйственного (4) и питьевого (5) назначений

Так, грязевулканические воды Грузии в большей степени обогащены Fe, Sr, Mo и Ba. Тогда как в водах грязевых вулканов Туркменистана отмечены максимальные концентрации Br и I. Грязевулканические воды Таманского п-ова характеризуются наиболее высоким содержанием Mn, а Керченского п-ова – Rb. Для грязевулканических вод Аляски характерны максимальные концентрации Si и As. В свою очередь, в водах грязевых вулканов Азербайджана наблюдается наиболее высокая концентрация F, а в грязевых вулканах о-ва Сахалин – Cu и Zr.

В то же время концентрации микрокомпонентов в грязевулканических водах в пределах одного региона варьируют в довольно широких пределах. Например, содержание Br в водах грязевых вулканов Туркменистана изменяется от 37,1 до 375,6 мг/л. Значительные вариации Sr отмечены в водах грязевых вулкана Азербайджана, концентрация которого изменяется от 0,5 до 208,5 м/л.

Вполне возможно, что наблюдаемые вариации содержания микрокомпонентов обусловлены региональными геологическими условиями, т.е. изначально разным составом материнского грязевулканического вещества. Однако описанные различия также могут быть следствием постседиментационных преобразований грязевулканических вод в системе вода–порода. Так, например, в работе [3] предполагается, что обогащение грязевулканических вод Li, B, I, Br,

Rb, Cs и др. происходит в результате их десорбции из глинистых минералов.

Необходимо отметить, что грязевые вулканы в разных регионах имеют различную степень изученности. Созданная база гидрогеохимических данных о грязевых вулканах, которая легла в основу данного исследования, содержит результаты химико-аналитических определений, опубликованные еще в первой половине 20 века. При этом гидрогеохимические исследования грязевых вулканов, проводимые вплоть до 80-х годов прошлого века, ввиду естественных ограничений на тот момент времени в инструментарии и методах химического анализа, характеризуют в основном макрокомпонентный состав грязевулканических вод. С появлением современных высокочувствительных методов химического анализа стало возможным определять широкий перечень микрокомпонентов в грязевулканических водах. Это отражается, на объемах анализируемых выборок для каждого элемента. Поэтому для сравнительного анализа региональных характеристик микрокомпонентного состава грязевулканических вод привлекались регионы, для которых по сравниваемому элементу было представлено от пяти проб и более. Сравнение регионов не проводилось, если результаты анализа по определенному элементу имелись менее чем для четырех регионов.

Анализ общемировых данных также показал, что микроэлементный состав грязевулканиче-

ских вод включает элементы, имеющие различную степень опасности для живых организмов, в том числе для организма человека. Об экологической опасности уровней содержания микроэлементов в исследуемых водах можно судить по установленным санитарно-гигиеническим нормативам (ПДК). Для выявления опасных уровней содержания микроэлементов в грязевулканических водах их средние кон-

центрации были сопоставлены с ПДК для вод категорий рыбохозяйственного и питьевого назначений (рис. 1). Оценка уровней содержания микрокомпонентов относительно установленных нормативов проводилась согласно Приказу Министерства сельского хозяйства РФ № 552 от 13 декабря 2016 г. и СанПиН 2.1.4.1074–01.

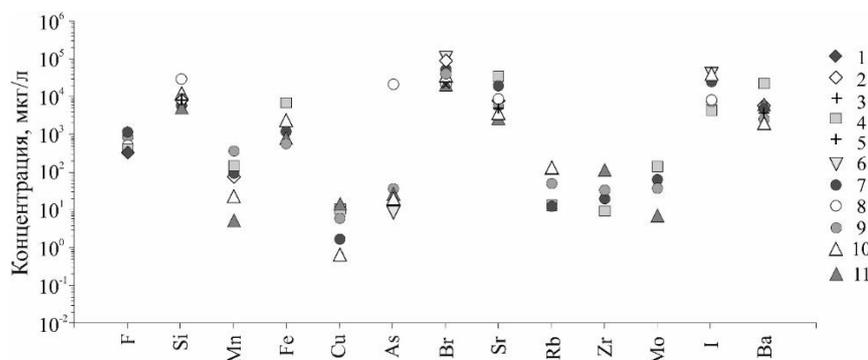


Рис. 2. Среднее содержание микроэлементов в водах грязевых вулканов: 1 – Италии, 2 – Тринидада и Тобаго, 3 – Китая, 4 – Грузии, 5 – Тайвань, 6 – Туркменистана, 7 – Азербайджана, 8 – Аляски, 9 – Таманского п-ова, 10 – Керченского п-ова, 11 – о-ва Сахалин

Результаты оценки показали, что концентрации P, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sr, Mo, I, Ba, W в водах грязевых вулканов превышают нормируемые пределы для вод категории рыбохозяйственного назначения. Наиболее опасное превышение ПДК выявлено по содержанию фосфора, концентрация которого превышает норму на пять порядков. Существенное превышение ПДК выявлено также для Mo (55 ПДК), I (55 ПДК), Br (32 ПДК), Sr (26 ПДК), As (18 ПДК), Fe (16 ПДК) и Mn (15 ПДК). Среди микроэлементов, превышающих уровень ПДК для вод рыбохозяйственного назначения, присутствуют элементы первого и второго классов опасности (к ним относятся P и Mo).

В соответствии с СанПиН 2.1.4.1074–01, регламентирующих качество питьевых вод, в водах грязевых вулканов наиболее существенное превышение ПДК установлено по содержанию P (13000 ПДК), Br (219 ПДК), Ba (43 ПДК) и As (18 ПДК). Среди них присутствуют микроэлементы первого и второго классов опасности (к ним относятся P, As, Br, Sr, Ba, Tl).

Поскольку концентрации микроэлементов в грязевулканических водах варьируют в довольно широких пределах, средние концентрации не всегда отражают полную картину поведения элемента в грязевулканических водах. Для некоторых регионов в водах грязевых вулканов отмечается также превышение ПДК для вод рыбохозяйственного значения по содержанию F, Si, Be, Co, Pb, Zr, а также F, Si, Be, Cd, Rb, Mo относительно ПДК для питьевых вод. Пре-

ди них высокую степень опасности представляют Be и Cd. Превышение ПДК по этим микроэлементам выявлено в водах грязевых вулканов Азербайджана. Концентрация Be в этих водах превышает установленный норматив в 1,9 раз, Cd – в 3,8 раза.

Обогащенность грязевулканических вод широким перечнем микроэлементов делает их потенциальным бальнеологическим ресурсом. В составе грязевулканических вод содержатся такие биологически активные компоненты как Si, Fe, As, Br, I, концентрации которых достигают бальнеологически значимой нормы. Наиболее высокие концентрации бальнеологически значимых микрокомпонентов свойственны водам грязевых вулканов Грузии, Азербайджана, Туркменистана, Керченского и Таманского п-овов и Аляски.

Однако наряду с биологически активными микрокомпонентами в водах грязевых вулканов встречаются некоторые токсичные элементы, содержание которых в водах лечебного назначения недопустимо. Например, концентрации таких токсичных микроэлементов как Ni, Sr, Cd, Sb, Ba, Pb в грязевулканических водах превышают допустимые значения, установленные для вод лечебного назначения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования установлено, что воды грязевых вулканов мира обогащены по сравнению с морской водой Be, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Y, Zr, Mo, Ag,

Cd, Sn, Sb, I, Cs, Ba, W, Tl, Pb, Th, U. Установлено также, что концентрации микроэлементов в водах грязевых вулканов из разных регионов довольно сильно различаются. При этом концентрации ряда микрокомпонентов могут значительно варьировать и в пределах одной грязевулканической провинции. Вероятно, обнаруженные вариации микрокомпонентного состава грязевулканических вод обусловлены не только разными геологическими условиями, т.е. изначально разным составом материнского грязевулканического вещества, но процессами постседиментационных преобразований в системе вода–порода.

Кроме того, грязевые вулканы являются естественными источниками поступления в окружающую природную среду широкого перечня микроэлементов в концентрациях, превышающих ПДК для вод рыбохозяйственного и питьевого назначений. Среди них присутствуют микроэлементы высокого класса экологической опасности – Be, Cd, P, Mo, As, Br, Sr, Ba, Tl. Таким образом, грязевые вулканы оказывают существенное влияние на окружающую природную среду, формируя в радиусе своего воздействия локальные геохимические аномалии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 17-17-01056.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ершов В.В., Никитенко О.А. Изотопный и химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по результатам опробования 2009 и 2010 гг.) // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. – № 4–1. – 2017. – С. 110–120.

2. Лаврушин В.Ю., Kopf A., Deyhle A., Степанец М.И. Изотопы бора и формирование грязевулканических флюидов Тамани (Россия) и Кахетии (Грузия) // Литология и полезные ископаемые. – № 2. – 2003. – С. 147–182.
3. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа. –М.: ГЕОС, 2012. – 348 с.
4. Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е. Алиев Ад.А., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования // Литология и полезные ископаемые. – № 1. – 2015. – С. 3–29.
5. Chao H.C., You C.F., Liu H.C. et al. The origin and migration of mud volcano fluids in Taiwan: Evidence from hydrogen, oxygen, and strontium isotopic compositions // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – V. 114. – 2013. – P. 29–51.
6. Dia A.N., Castrec-Rouelle M., Boulegue J. et al. Trinidad mud volcanoes: Where do the expelled fluids come from? // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – V. 63 (7–8). – 1999. – P. 1023–1038.
7. Motyka R.J., Pobeda R.J., Jeffrey A. Geochemistry, isotopic composition, and origin of fluids emanating from mud volcanoes in the Copper River basin, Alaska // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – V. 53 (1). – 1989. – P. 29–41.
8. Minissale A., Magro G., Martinelli G. et al. Fluid geochemical transect in the Northern Apennines (central-northern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implications // *Tectonophysics.* – V. 319 (3). – 2000. – P. 199–222.
9. Nakada R., Takahashi Y., Tsunogai U. et al. A geochemical study on mud volcanoes in the Junggar Basin, China // *Applied Geochemistry.* –V. 26 (7). – 2011. – P. 1065–1076.
10. Oppo D., Capozzi R., Nigarov A. et al. Mud volcanism and fluid geochemistry in the Cheleken peninsula, western Turkmenistan // *Marine and Petroleum Geology.* – V. 57. –2014. – P. 122–134.

Геохимия системы вода-порода проявления слаборадоновых вод «Инские источники» (юг Западной Сибири)

Новиков Д.А., Вакуленко Л.Г., Сухорукова А.Ф.

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия,
E-mail: NovikovDA@ipgg.sbras.ru*

АННОТАЦИЯ: В 2019 году в 35 км от г. Новосибирска, вдали от известных гранитных массивов, открыто проявление слаборадоновых вод «Инские источники», относящееся к водам зоны региональной трещиноватости. В настоящей работе приводятся первые результаты их геохимических исследований. Установлено, что воды источников умеренно пресные HCO_3 Mg-Ca состава с величиной общей минерализации от 389 до 536 мг/дм³ с содержаниями кремния 4,14-8,61 мг/дм³. Они характеризуются pH от нейтральных до слабощелочных (7,1 – 8,4), окислительной геохимической обстановкой с Eh +205,3 – +231,8 мВ и содержанием O_2 раств. 6,24 – 12,26 мг/дм³. Установленная активность ^{222}Rn варьируют в диапазоне 7 – 149 Бк/дм³; содержания: ^{238}U от $2,83 \cdot 10^{-3}$ до $4,13 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ и ^{232}Th от $2,39 \cdot 10^{-6}$ до $1,16 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³. По изотопному составу воды имеют инфильтрационное происхождение. Диапазон значений $\delta^{18}\text{O}$ в водах меняется от -17,1 до -16,7‰ со значениями δD от -128,4 до -126,2‰ и вариацией $\delta^{13}\text{C}$ в интервале -13,1 – -10,3‰. Вмещающие породы представлены глинистыми сланцами темно-серого (до черного), иногда серого цвета, с небольшой примесью алевритового, песчано-алевритового материала. Изотопный состав кальцита вмещающих пород характеризуется близкими значениями: $\delta^{13}\text{C}$ варьирует от -3,1 до -2,7 ‰, $\delta^{18}\text{O}$ – от 17,2 до 18,4 ‰. Выветрелые глинистые сланцы характеризуются облегчением по $\delta^{13}\text{C}$ (до -11,0‰), так и по $\delta^{18}\text{O}$ (до 13,9‰). Также эти образцы по результатам геохимических исследований характеризуется существенным снижением (в несколько раз) содержания всех элементов-примесей (кроме U), свидетельствующим об активном проявлении процессов в системе вода – горная порода.

Geochemistry of the water-rock system of weak hydro-radon occurrence «Inskiye springs» (south of Western Siberia)

Novikov D.A., Vakulenko L.G., Sukhorukova A.F.

*Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia,
E-mail: NovikovDA@ipgg.sbras.ru*

ABSTRACT: Weak hydro-radon occurrence «Inskiye springs» was discovered in 2019, 35 km from Novosibirsk, in area where are no granite massifs, and relates to the groundwaters of the regional fracturing zone. The first results of their geochemical studies are represented. It is established that groundwaters are moderately fresh with TDS from 389 to 536 mg/dm³, with Mg-Ca HCO_3 composition. Silicon content vary between 4.14-8.61 mg/dm³. They are characterized by pH from neutral to slightly alkaline (7.1 - 8.4), oxidative geochemical conditions with Eh +205.3 - +231.8 mV and the content of solved O_2 between 6.24 - 12.26 mg/dm³. The concentrations of ^{222}Rn range from 7 to 149 Bq/dm³, ^{238}U from $2.83 \cdot 10^{-3}$ to $4.13 \cdot 10^{-3}$ mg/dm³ and ^{232}Th from $2.39 \cdot 10^{-6}$ to $1.16 \cdot 10^{-5}$ mg/dm³. Using the isotopic composition it was established an infiltration origin of groundwaters. The $\delta^{18}\text{O}$ content in waters varies from -17.1 to -16.7 ‰, the δD content from -128.4 to -126.2 ‰ and $\delta^{13}\text{C}$ from -13.1 to -10.3 ‰. The host rocks are clay shales of dark gray (to black), sometimes gray, with a small admixture of silt, sand and silt material. In the host rocks, the isotopic composition of the calcite is characterized by close values: $\delta^{13}\text{C}$ varies from -3.1 to -2.7 ‰ and $\delta^{18}\text{O}$ - from 17.2 to 18.4 ‰. The content of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in weathered shales decreases to -11.0 ‰ and 13.9, respectively. According to the results of geochemical studies, these samples are characterized by a significant decrease (several times) in the content of all impurity elements (except for uranium). This indicates the active manifestation of processes in the water - rock system.

ВВЕДЕНИЕ

Выявление механизмов взаимодействия в системе вода – горная порода с учетом всестороннего изучения подземных вод и вмещающих их пород является одной из наиболее актуальных фундаментальных проблем современной геохимии. Методы и подходы к решению поставленных в настоящей работе задач были определены новыми теоретическими положениями, разработанными в недрах Сибирской гидрогеохимической школы профессором С.Л.

Шварцевым [8]. Ключевую роль воде в геологических процессах и, как составной части минералов, играющей немаловажную роль в процессах их формирования и трансформации, отводил основатель гидрогеохимии – академик В.И. Вернадский [1]. Воды, независимо от генезиса и состава с момента попадания в осадочный бассейн вступают в сложнейшую цепь геохимических процессов в системе «вода – порода – газ – органическое вещество», которая но-

сит четко выраженный равновесно-неравновесный характер [7].

В августе 2019 года во время полевых работ, связанных с изучением радоновых вод Новосибирской городской агломерации (НГА) в результате последующих лабораторных исследований были выявлены повышенные концентрации радона в четырех естественных выходах природных вод (источниках) в долине реки Иня (рис. 1а). Источники были повторно опробова-

ны в ноябре этого же года. Активность радона (^{222}Rn) составила до 149 Бк/дм^3 . Интересным фактом является то, что впервые установленное проявление слаборадоновых вод «Инские источники» расположено вдали от известных гранитных массивов города Новосибирска и его окрестностей, с которыми связаны более десяти месторождений минеральных радоновых вод – «Заельцовское», «Горводолечебница» и другие [2, 4-5, 12].

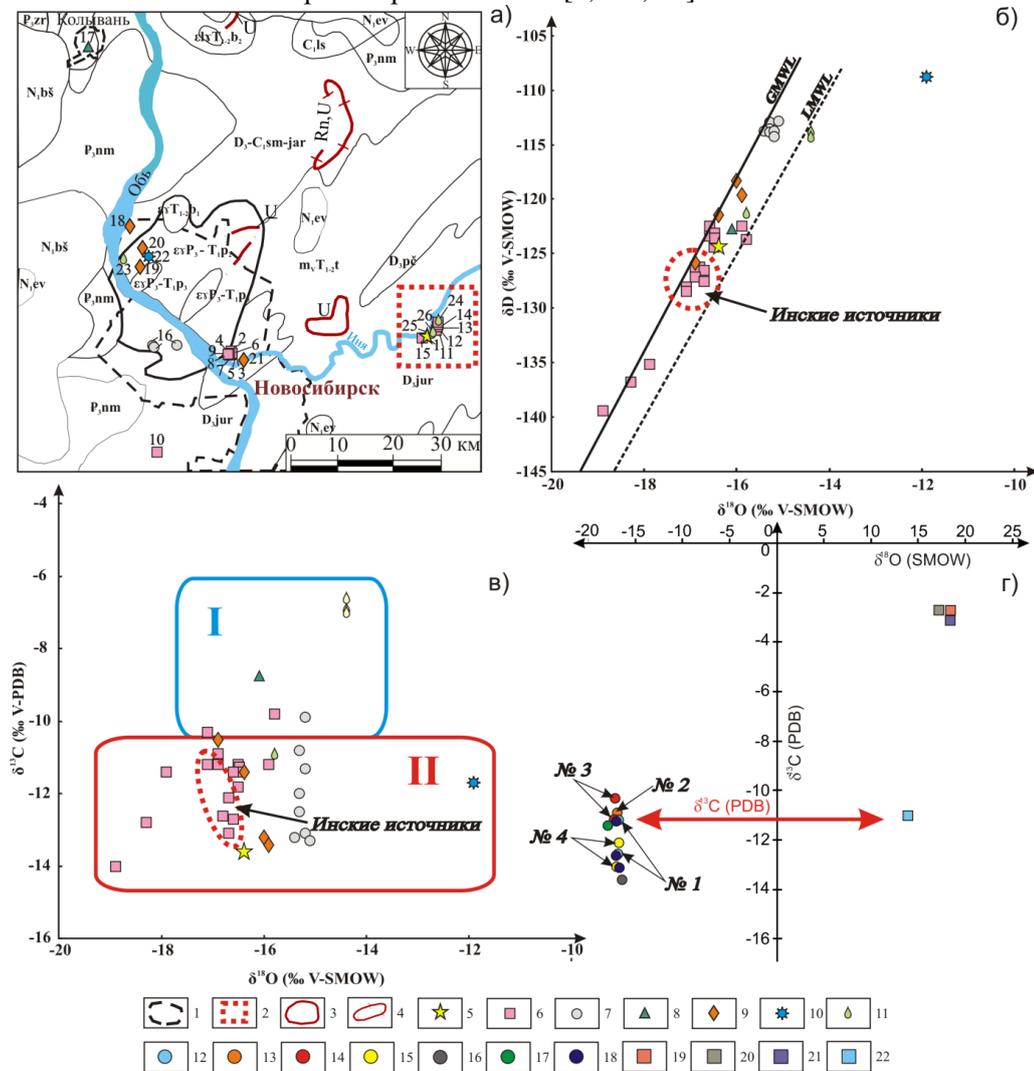


Рис. 1. Местоположение изученных объектов (а), изотопный состав δD и $\delta^{18}\text{O}$ (б), $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ (в) в природных водах НГА и $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ (г) в природных водах и породах Инских источников.

Границы: 1 – административные, 2 – Инских источников; аномалий: 3 – U в рыхлых отложениях, 4 – Rn, U гидрогеохимические типы вод; 5 – *грунтовые воды покровных карбонатных отложений (группа I)*: 1 – колодезь; 6 – *воды зоны региональной трещиноватости (группа II)*: карьер Борок; 2 – техногенное озеро №1, 3 – техногенное озеро №2, 4 – техногенное озеро №3, 5 – источник №1, 6 – источник №2 (водопад), 7 – источник №3 (водопад), 8 – источник №4 (водопад), 9 – источник №5 (водопад), 10 – Святой источник, с. Верх-Тула; Инские источники: 11 – источник № 1, 11 – источник № 2, 13 – источник № 3, 14 – источник № 4, 15 – скважина глубиной 80 м; 7 – *трещинно-жильные воды гранитоидов (группа III)*: 16 – скважина в Городской больнице № 34, г. Новосибирск; 8 – *трещинно-жильные воды гранитоидов в условиях антропогенного влияния (группа IV)*: 17 – скважина глубиной 18 м в Покровском Александро-Невском женском монастыре, р.п. Колывань; 9 – *поверхностные воды (группа V)*: 18 – протока р. Оби, 19 – р. 2-я Ельцовка, 20 – Озеро X, истоки р. 2-я Ельцовка, 21 – р. Иня; 10 – *поверхностные воды, подверженные влиянию процессов континентального засоления (группа VI)*: 22 – р. 2-я Ельцовка, зарегулированное русло по ул. Георгия Колонда; 11 – *поверхностные воды в условиях антропогенного влияния (группа VII)*: 23 – р. Обь, Заельцовский бор; 24 – р. Иня, напротив источника №4; 25 – р. Иня, ниже источника №1; 26 – р. Иня, ближе к источнику №1. Инские источники: 12 – № 1, 13 – № 2, 14 – № 3, 15 – № 4, 16 – колодезь, 17 – скважина, 18 – р. Иня, напротив источников; вмещающие породы: 19 – кальцитизированный сланец, 20 – известковый туф, 21 – сланец, 22 – выветрелый сланец

ГЕОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

Изученные воды четырех Инских источников умеренно пресные HCO_3 Mg-Ca состава с величиной общей минерализации от 389 до 536 мг/дм³, содержанием органического углерода 0,3-1,5 мг/дм³ и концентрацией кремния 4,14-8,61 мг/дм³. Отмечается рост величины общей минерализации от августа к ноябрю по всем изученным источникам на 24-89 мг/дм³, за исключением № 2, который оказался сухим. Геохимические параметры (рН, Eh и O₂) контролируются в первую очередь условиями залегания природных вод и характером их водообмена, что хорошо иллюстрируется полученными данными. Воды характеризуются рН от нейтральных до слабощелочных (7,1 – 8,4) с окислительной геохимической обстановкой с Eh +205,3 – +231,8 мВ и содержанием O₂ раств. 6,24 – 12,26 мг/дм³. В источнике № 3 выявлена значительная связь с поверхностными водами, что проявляется слабощелочными рН 8,3-8,4 и содержанием O₂ раств. до 12,26 мг/дм³.

Анализ геохимических коэффициентов (Ca/Na, Ca/Mg, Ca/Si, Mg/Si, Na/Si, Si/Na, rNa/rCl и SO₄/Cl) позволил отнести четыре Инских источника к водам зоны региональной трещиноватости. Трещинно-жильные радоновые воды Новосибирского гранитоидного массива характеризуются средними отношениями Ca/Na = 3,6; Ca/Mg = 2,9; Ca/Si = 14,0; Mg/Si = 4,9; Na/Si = 3,9; Si/Na = 0,3; rNa/rCl = 1,7 и SO₄/Cl = 2,0. Источники же значительно отличаются по величинам всех геохимических коэффициентов. Так, Ca/Na = 13,2; Ca/Mg = 6,3; Ca/Si = 13,7; Mg/Si = 2,2; Na/Si = 1,1; Si/Na = 1,0; rNa/rCl = 2,0 и SO₄/Cl = 2,5. Более чем 10-ти кратное пропорциональное превышение концентраций кальция и натрия над концентрациями кремния в водах источников свидетельствует об алюмосиликатном составе водовмещающих отложений. По результатам геофизических исследований (метод сопротивлений в модификации электротомографии) установлена ослабленная трещиноватая зона между источниками №№ 2 и 3, а также высокоомный объект со значениями УЭС 1000-4000 Ом·м, что может предполагать наличие дайки спессартитов, кварцевых монцодиорит-порфиритов, широко развитых в изучаемом районе.

В сравнении с ними в Святом источнике в с. Верх-Тула, также приуроченном к отложениям юргинской свиты (D₃jur) концентрации кальция только вдвое превышают концентрации натрия при соизмеримых отношениях натрия и магния к кремнию. Его отличают следующие значения коэффициентов: Ca/Na = 2,7; Ca/Mg = 2,4; Ca/Si = 15,9; Mg/Si = 7,2; Na/Si = 6,0; Si/Na = 0,2; rNa/rCl = 22,3 и SO₄/Cl = 3,0. Воды Святого ис-

точника можно считать фоновыми. Они собственно пресные HCO_3 Na-Mg-Ca состава с величиной общей минерализации от 587 до 686 мг/дм³, содержанием органического углерода 0,4-1,7 мг/дм³ и концентрацией кремния 4,07-6,62 мг/дм³. Воды нейтральные рН (7,4-7,5) с восстановительными условиями геохимической среды с Eh -66,7 – -44,9 мВ и содержанием O₂ раств. 0,54 – 2,54 мг/дм³.

Изучение микроэлементного состава вод Инских источников показало их унаследованный характер по сравнению с вмещающими породами и корреляцию всех основных положительных и отрицательных пиков, за исключением урана и палладия. На спектре распределения микроэлементов в водах наиболее высокие содержания отмечаются у (мг/дм³): Sr (до 0,54), Fe (до 0,18), В (до 0,03), Ва (до 0,02), Al (до $7,9 \cdot 10^{-2}$), Br (до $5,6 \cdot 10^{-2}$), I (до $8,1 \cdot 10^{-3}$), U (до $4,1 \cdot 10^{-3}$), а наиболее низкие у Pd (до $8,4 \cdot 10^{-6}$), Tm (до $1,2 \cdot 10^{-6}$), In (до $7,6 \cdot 10^{-7}$) и Bi (до $6,1 \cdot 10^{-7}$). В августе наблюдался рост концентраций от первого источника к четвертому по (мг/дм³): Br до $4,2 \cdot 10^{-2}$, Li до $7,6 \cdot 10^{-3}$, U до $4,1 \cdot 10^{-3}$, Cu до $3,9 \cdot 10^{-4}$ и Th до $3,6 \cdot 10^{-6}$. В ноябре отмеченная тенденция сохраняется у Br, Li и U.

Активность ²²²Rn в Инских источниках изменяется в диапазоне от 7 до 149 Бк/дм³. Вариация активности радона в источниках имеет следующий вид (Бк/дм³): № 1 (66-112), № 2 (47-56), № 3 (7-20), № (65-149). Подтверждается связь с поверхностными водами в источнике № 3 низкой активностью радона. Суммарная α активность вод составляет 3-4 мБк/дм³, а β- активность 11-15 мБк/дм³. Природные радионуклиды содержатся в водах в следующих пределах (мг/дм³): ²³⁸U от $2,83 \cdot 10^{-3}$ до $4,13 \cdot 10^{-3}$; ²³²Th от $2,39 \cdot 10^{-6}$ до $1,16 \cdot 10^{-5}$ и ²²⁶Ra от $3,83 \cdot 10^{-10}$ до $4,93 \cdot 10^{-10}$. ²³²Th/²³⁸U отношение в водах варьирует в интервале от $8,85 \cdot 10^{-4}$ до $3,61 \cdot 10^{-3}$, а в породах составляет 0,3-27,8, при среднем значении 14,0. Активность изотопов составляет у (мБк/дм³): ²³⁴U (117-124), ²³⁸U (38-48), ²²⁶Ra (14-18) и ²²⁸Ra (5,7-7,4). Уранизотопное отношение (γ) ²³⁴U/²³⁸U в Инских источниках варьирует в интервале от 2,6 до 3,2, что говорит о неглубокой циркуляции этих вод по сравнению с водами Святого источника в с. Верх-Тула, в которых γ = 1,3.

Использование стабильных изотопов (δ¹⁸O, δD и δ¹³C) завоевало широкую популярность при исследовании динамики природных вод, их генезиса и гидрогеохимических эффектов при взаимодействии воды и пород [6]. При интерпретации данных по стабильной изотопии кислорода и водорода обычно оперируют глобальной (Global Meteoric Water Line - GMWL) и локальной (Local Meteoric Water Line - LMWL)

линиями метеорных вод. Первая, предложенная Г. Крейгом [9], описывает глобальное среднегодовое соотношение между изотопными отношениями δD и $\delta^{18}O$ (рис. 3а) в природных метеорных водах уравнением $\delta D = 8.0 \cdot \delta^{18}O + 10$. Линия LMWL, представляющая соотношение указанных изотопов в заданной области, может существенно отличаться от GMWL. На момент исследования, данные по изотопным соотношениям δD и $\delta^{18}O$ вод НГА очень ограничены [13-14]. Они могут быть описаны уравнением $\delta D = 7.5 \cdot \delta^{18}O - 5$. Изотопный анализ отобранных образцов вод показал довольно широкую вариацию изотопных отношений δD (от -139 ‰ до -113 ‰) и $\delta^{18}O$ (от -19 ‰ до -15 ‰). Тем не менее, из рис. 1б хорошо видно, что для всех исследованных вод пара изотопных отношений δD - $\delta^{18}O$ располагается между локальной и глобальной линиями метеорных вод. Это позволяет сделать вывод об инфильтрационном происхождении природных вод исследуемого региона.

Данные по изотопному составу растворенного неорганического углерода (dissolved inorganic carbon – DIC) вод, $\delta^{13}C_{DIC}$, позволяют сделать выводы о взаимодействии вод с окружающей средой, обнаружить вероятные источники гидрокарбонат-иона в водах, среди которых можно выделить гидролиз карбонат-содержащих пород, так называемый почвенный CO_2 , атмосферный диоксид углерода, а также органическую (биогенную) уголекислоту [10-11]. Изотопные отношения $\delta^{13}C_{DIC}$ исследованных вод НГА варьируют в диапазоне от -9,0 ‰ до -14,0 ‰ (см. рис. 1в). Согласно данным [3], значение $\delta^{13}C$ атмосферного CO_2 в широтах Новосибирской области, в зависимости от времени года, колеблется от -8,0 до -9,0 ‰. С учетом этого значения и обеднения соотношения $\delta^{13}C$ тяжелым изотопом на 1,2 ‰ за счет фракционирования при переходе из атмосферного CO_2 в гидрокарбонат-ион [15], ожидаемое значение $\delta^{13}C_{DIC}$ дождевой воды должно варьировать в диапазоне от -9,2 до -10,2 ‰. Очевидно, что ряд образцов (область I), представленных в настоящей работе, попадает в эти рамки и происхождение гидрокарбонат-иона этих вод, по видимому, носит атмосферный характер.

Между тем, большая часть представленных вод имеет более легкие изотопные отношения $\delta^{13}C_{DIC}$ (область II). Наиболее вероятным источником легких изотопов углерода в поверхностных водах представляется почвенная уголекислота, сформированная как при проникновении атмосферного CO_2 в почвы, так и в ходе биогенного распада углерод-содержащих органических остатков (в основном, растительного происхождения), содержащихся в почвах. В

зависимости от доминирования растений с определенным типом фотосинтеза (C3 или C4) в исследуемом ареале, изотопный состав углерода остатков этих растений может сильно варьировать. Согласно данным [33, 40], значения $\delta^{13}C_{DIC}$ в диапазоне от -9 до -14 ‰ характерны для вод, взаимодействующих с силикатными и карбонатными породами, содержащими остатки растений типа C3.

ГЕОХИМИЯ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Вмещающие породы представлены глинистыми сланцами темно-серого (до черного), иногда серого (более светлые разновидности выветрелого облика) цвета, с небольшой примесью алевритового, песчано-алевритового материала (от первых % до 15%) и тонко-микрористаллического кальцита (от первых % до 35-40%). В разной степени (в основном незначительно) проявлены тонкодисперсное ОВ и пирит. Встречаются редкие включения окислов-гидроокислов железа и пятнистое ожелезнение вдоль плоскостей сколов. Характерны субплоскостные и наклонные тонкие трещинки, vyplненные кальцитом. По данным рентгенофазового анализа в составе сланцев преобладающая глинистая часть представлена хорошо окристаллизованными слюдой мусковитового типа и, вероятно, парагонитом (от 25 до 45%), Mg, иногда Fe-Mg хлоритом (5-20%), установлены также кварц (20-35%), полевые шпаты (10-25%), кальцит. В качестве незначительных примесей отмечаются сидерит (?), пирит, пирротин, псиломелан (?), гранат, амфибол, цеолит (филипсит).

Второй тип вмещающих пород представлен известняком (известковым туфом) светлым коричневато-серым, участками белесым, сильно пористым, натечной текстуры, микритовым, участками яснокристаллическим, с неравномерно распределенной незначительной примесью мелкоалевритового материала. По результатам электронномикроскопических исследований в составе примеси установлены альбит, калиевый полевой шпат, кварц, амфибол, апатит, эпидот, рутил, титанит, ильменит, магнетит, хлорит. Кальцит в почковидных микритовых образованиях имеет чистый состав, а в яснокристаллических участках в нем появляется небольшая примесь Mg. В известковом сланце в кальците отмечена примесь Fe, Mg, Mn, Sr.

Изученный изотопный состав C и O кальцита вмещающих пород характеризуется близкими значениями для большей части образцов: $\delta^{13}C$ варьирует в узких пределах – от -3,1 до -2,7 ‰, $\delta^{18}O$ – от 17,2 до 18,4 ‰ (см. рис. 1г). Лишь для образца выветрелого глинистого сланца (№ 81б) отмечено облегчение изотопного состава

как по углероду (до -11,0 ‰), так и по кислороду (до 13,9 ‰). Также этот образец по результатам геохимических исследований характеризуется существенным снижением (в несколько раз) содержания всех элементов-примесей (кроме U), свидетельствующим об активном проявлении процессов выщелачивания на отдельных участках разреза. В остальных образцах содержания элементов-примесей достаточно выдержаны. Спектры РЗЭ (нормирование относительно хондритовых метеоритов) характеризуется слабым отрицательным наклоном, фиксирующим относительное снижение тяжелых РЗЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя вышесказанное можно сделать следующие выводы: 1) Установлено, что воды Инских источников умеренно пресные HCO_3 Mg-Ca состава с величиной общей минерализации от 389 до 536 мг/дм³, содержанием органического углерода 0,3-1,5 мг/дм³ и концентрацией кремния 4,14-8,61 мг/дм³. Они характеризуются рН от нейтральных до слабощелочных (7,1 – 8,4), окислительной геохимической обстановкой с Eh +205,3 – +231,8 мВ и содержанием O_2 раств. 6,24 – 12,26 мг/дм³. 2) Активность ^{222}Rn в Инских источниках изменяется в диапазоне от 7 до 149 Бк/дм³. Природные радионуклиды содержатся в водах (мг/дм³): ^{238}U ($2,83 \cdot 10^{-3}$ – $4,13 \cdot 10^{-3}$); ^{232}Th ($2,39 \cdot 10^{-6}$ – $1,16 \cdot 10^{-5}$) и ^{226}Ra ($3,83 \cdot 10^{-10}$ – $4,93 \cdot 10^{-10}$). $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ отношение в водах составляет $8,85 \cdot 10^{-4}$ – $3,61 \cdot 10^{-3}$. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в Инских источниках составляет от 2,6 до 3,2, что говорит о неглубокой циркуляции этих вод по сравнению с водами Святого источника в с. Верх-Тула, в которых $\gamma = 1,3$. 3) По изотопному составу воды имеют инфильтрационное происхождение. Диапазон значений $\delta^{18}\text{O}$ в водах меняется от -17,1 до -16,7‰ со значениями δD от -128,4 до -126,2‰ и вариацией $\delta^{13}\text{C}$ в интервале -13,1 – -10,3‰.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта ФНИ № 0331-2019-0025 и Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-45-540004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Вернадский В.И. История минералов земной коры. История природных вод. – Л.: Госхимтехиздат, 1933. – Т. II. Часть 1. Вып. 1 – 202 с.
- 2 Гусев В.К., Вериго Е.К. Радоновые воды Колывань-Томской складчатой зоны, их использование и охрана // Изменение природных условий под влиянием деятельности человека, 1984. – С. 99–107.
- 3 Лаборатория глобальных наблюдений <http://www.cmdl.noaa.gov/ccgg/iadv/>
- 4 Новиков Д.А., Сухорукова А.Ф., Корнеева Т.В. Гидрогеология и гидрогеохимия Заельцовско-Мочищенского проявления радоновых вод (юг Западной Сибири) // Геодинамика и тектонофизика, 2018. – Т. 9. – № 4. – С. 1255–1274.
- 5 Новиков Д.А., Деркачев А.С., Сухорукова А.Ф. Гидрогеохимия Заельцовско-Мочищенского проявления радоновых вод // Интерэкспо Гео-Сибирь, 2019. – Т. 2. – № 1. – С. 125–132.
- 6 Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы. – М.: Научный мир, 2009. – 632 с.
- 7 Шварцев С.Л. Взаимодействие воды с алюмосиликатными горными породами. Обзор // Геология и геофизика – № 12. – 1991. – С.16-50.
- 8 Шварцев С.Л. Прогрессивно самоорганизующиеся абиогенные диссипативные структуры в геологической истории Земли // Литосфера – № 1. – 2007. – С. 65-89.
- 9 Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // Science. – 1961. – V. 133. – P. 1702–1703.
- 10 Das A., Krishnaswami S., Bhattacharya S.K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: Sources of DIC and their magnitudes // Earth and Planetary Science Letters. – 2005. – V. 236. – P. 419-429.
- 11 Deirmendjian L., Abril G. Carbon dioxide degassing at the groundwater-stream-atmosphere interface: isotopic equilibration and hydrological mass balance in a sandy watershed // Journal of Hydrology. – 2018. – V. 558. – P. 129-143.
- 12 Novikov D.A., Korneeva T.V. Microelements in radon waters of the Zaelsovsky field (the southern part of West Siberia) // Journal of Physics: Conference Series, 2019. – V. 1172. № 012096.
- 13 Shemelina O., Sanchaa A., Faguet A. Isotopic characteristics ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) of surface and groundwater as an additional tool for searching quality drinking water (Western part of Novosibirsk Region, Russia) // E3S Web of Conferences. – 2019. – V. 98. – № 12019.
- 14 The GNIP Database. <https://nucleus.iaea.org/wiser>
- 15 Zhang J., Quay P.D., Wilbur D.O. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO_2 // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – V. 59. – Issue 1. – P. 107-114.

Геохимические особенности азотных термальных вод источников Уру и Абаканский Горячий ключ (Западный Саян)

Оргильянов А.И.¹, Копылова Ю.Г.², Аракчаа К.Д.³, Рычкова К.М.⁴, Хвашевская А.А.², Гусева Н.В.², Крюкова И.Г.¹, Сметанина И.В.²

¹ФГБУН «Институт земной коры СО РАН», Иркутск, Россия, E-mail: irig@crust.irk.ru

²ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия, E-mail: unrc_yoda@mail.ru

³ГБУ «Научно-исследовательский институт медико-социальных проблем и управления Республики Тыва», Кызыл, Россия, E-mail: chodura@yandex.ru

⁴ФГБУН «Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН», Кызыл, Россия, E-mail: klara6@inbox.ru

АННОТАЦИЯ: В статье рассмотрены условия формирования и физико-химические характеристики термальных вод двух источников в Западном Саяне и характерные отличительные особенности их геохимических сред. Отмечена зависимость состава термальных вод от энергетического режима земной коры, выражающегося в величине теплового потока. Показано, что температура и химический состав воды изученных источников свидетельствуют о более охлажденном состоянии земной коры Западного Саяна по сравнению со смежными регионами.

The geochemical features of nitric thermal waters of springs Uru and Abakan hot (Western Sayan)

Orgilianov A.I.¹, Kopylova Yu.G.², Arakchaa K.D.³, Rychkova K.M.⁴, Khvashevskaya A.A.², Guseva N.V.², Kryukova I.G.¹, Smetanina I.V.²

¹Federal State Budget Institution of the Science Institute of Earth's Crust the SB of the RAS, Irkutsk, Russia

²National Research Tomsk Polytechnic University. Tomsk, Russia

³Scientific Research Institute of Medical Social Problems and Management of the Republic of Tuva, Kyzyl, Russia.

⁴Federal State Budgetary Institution of Science Tuvian Institute for Exploration of Natural Resources the SB of the RAS, Kyzyl, Russia

ABSTRACT: The conditions of formation and physical-chemical parameters of thermal waters and specific features of their geochemical environments from mineral springs at the Western Sayan are considered at this paper. It is noted, that the composition of thermal waters is depend on the energetic regime of the earth crust, which reflected in the value of heat flow. It is shown, that the temperature and chemical composition of water from studied springs indicate, that the earth crust at the Western Sayan is more cooled comparatively with neighbouring regions.

ВВЕДЕНИЕ

Состав подземных, а особенно минеральных вод, находится в тесной взаимосвязи с процессами, происходящими в земной коре. В данном сообщении показано наличие такой зависимости на примере двух термальных источников, расположенных в пределах горной системы Западного Саяна, которая представляет собой центральную часть Алтае-Саянской складчатой области. Она состоит из серии горных хребтов, вытянутых в северо-восточном направлении и резко расчлененных многочисленными водотоками. Вкост простирания Западного Саяна протягивается долина р. Енисей (Саяно-Шушенское водохранилище). Климат района характеризуется наличием вертикальной зональности, которая выражается в увеличении с высотой суммы выпадающих атмосферных осадков. Рассматриваемая территория относит-

ся к области каледонской складчатости [7]. В геологическом строении Западного Саяна принимают участие метаморфические породы палеозойского возраста, прорванные многочисленными интрузиями гранитоидов. С востока Западный Саян граничит с герцинскими структурами Восточного Саяна, которые далее смыкаются с Байкальской рифтовой зоной – областью кайнозойской тектоно-магматической активизации с многочисленными проявлениями молодого магматизма.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В соответствии с принципами районирования минеральных вод Западный Саян относится к провинции распространения азотных термальных вод, проявления которых представлены здесь двумя источниками (рис. 1).



Рис. 1. Схема района исследований

Абаканский Горячий ключ расположен на территории Таштыпского района Республики Хакасия, в 150 км к юго-западу от г. Абаза, в горной местности. Выход источника находится в долине р. Бедуй, правого притока р. Большой Абакан. Он приурочен к зоне субширотного разлома, секущей гнейсы и кристаллосланцы горноалтайской свиты верхнего кембрия – нижнего ордовика [2]. Координаты: N 51°48'; E 88°45'; абс. отметка выхода 985 м. Источник каптирован срубом, над ним сооружен деревянный дом. Температура воды 37-40 °С, дебит около 0,5 л/с. Вода с легким запахом сероводорода, слегка газует. Вокруг источника поставлены деревянные избушки. Санитарно-бактериологические показатели соответствуют нормативным. Активна аммонофицирующая флора. Источник считается целебным и пользуется большой популярностью у жителей Красноярского края и Хакасии, несмотря на свою труднодоступность.

Источник Уру находится в Красноярском крае, на территории Саяно-Шушенского заповедника, в верховьях р. Катыниг, на контакте гранодиоритов послениждевоновского буйбинского интрузивного комплекса и вулканогенных пород кендейской свиты нижнего девона [9]. Координаты основного выхода: N 52°00,310'; E 91°23,230'; абс. отм. 1764 м. Разгрузка подземных вод происходит из делювиальных глыб гранодиоритов в виде слабых струек с температурой воды 17,5-18,5 °С, которые каптированы желобом. Далее минеральная вода поступает в ванну, находящуюся в домике, расположенном ниже по склону. Суммарный дебит 0,17 л/с. Вода имеет легкий привкус сероводорода, вокруг отмечены бактериальные маты светло-серого цвета. В 100 м южнее основного выхода имеется каптированный выход (правый) с температурой воды 8,4 °С и дебитом 0,03 л/с. В 30 м севернее основного выхода отмечен выход (левый) подземных вод с температурой 11,5 °С

и дебитом 0,02 л/с, но отдыхающие используют воду этого выхода только для приготовления пищи и мытья посуды.

В 2019 г. на источнике отбирались пробы воды для определения химического и газового анализа. Нестойкие компоненты определялись непосредственно на месте. Наряду с отбором проб воды на общий хим. анализ были отобраны пробы воды на микрокомпонентный состав, выполненный по методике ICP-MS на масс-спектрометре NexION 300D в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии ТПУ (ПНИЛ ГГХ ТПУ). Общее содержание водорастворенного гелия измерялось с помощью прибора «ИНГЕМ-1».

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты химических анализов воды изучаемых источников приведены в таблицах 1 и 2. Специалисты-гидрогеологи относительно редко посещали эти труднодоступные источники, поэтому информация частично взята из литературных источников.

Из таблиц следует, что в течение ряда лет вода этих термальных источников имеет достаточно стабильный химический состав. Оба источника относятся к Белокурихинскому типу азотных терм, относительной чертой которого является преобладание гидрокарбоната в анионном составе над ионами сульфата и хлора. К этому типу относятся также источники, расположенные в Горном Алтае – Белокуриха, Рахмановские и Джумалинские [5].

Среди катионов в воде источника Уру отмечается резкое преобладание натрия, что характерно для азотных термальных вод. Появление относительно высокого содержания кальция в источнике Абаканский Горячий ключ, а также в пробе источника Уру, отобранной в 1967 г., Е.В. Пиннекер [8] объясняет процессами разбавления восходящих гидротерм грунтовыми водами.

Щелочной характер геохимической среды и содовый состав подземных вод формируются в условиях длительного взаимодействия в системе «вода-порода-руда». Типичным представителем этого типа вод являются родники Уру. Разгрузка подземных вод происходит в нескольких выходах, из которых в 2019 г. опробованы три (таблица 2). Отличительной особенностью состава родников Уру являются щелочные условия вод с pH 8,79-9,8, восстановительный характер глеевой среды с Eh от -185 до -230 мВ, высокие концентрации кремния от 13,2 до 27,7 мг/л, концентрации натрия до 86 мг/л при малой минерализации вод от 144 до 267 мг/л, хлоридно-сульфатно-гидрокарбонат-

но-карбонатный натриевый состав с присутствием фтора до 1 %-экв (0,79 мг/л).

Таблица 1. Химический состав воды источника Абаканский горячий ключ

| Компоненты | Абаканский Горячий ключ | | |
|-------------------------------|--|--|--|
| | 1950 | Август 1960 | 08.10.2010 |
| T, °C | 37 | 37,5 | 38 |
| pH | 7,18 | 6,9 | 7,38 |
| Eh | - | - | - |
| Содержание, мг/л | | | |
| Ca ²⁺ | 43,4 | 38,3 | 40,0 |
| Mg ²⁺ | 12,2 | 8,3 | 12,2 |
| Na ⁺ | 30,6 | 16,1 | 35,0 |
| K ⁺ | 2,1 | 0 | 2,7 |
| HCO ₃ ⁻ | 214,5 | 140,3 | 213,5 |
| CO ₃ ²⁻ | 0 | 0 | 0 |
| SO ₄ ²⁻ | 21,4 | 9,9 | 22,3 |
| Cl ⁻ | 21,0 | 7,1 | 24,1 |
| F ⁻ | - | - | 0,69 |
| Si | 26,89 | 26,92 | 24,4 |
| Мин. | 372 | 247 | 375,0 |
| формула Курлова | $\frac{HCO_3,77Cl13SO_4,10}{Ca48(Na+K)30Mg22}$ | $\frac{(HCO_3+CO_3)88Cl6SO_4,6}{Ca58(Na+K)21Mg21}$ | $\frac{HCO_3,75Cl14SO_4,10F1}{Ca43(Na+K)35Mg22}$ |
| Источник сведений | [1] | [8] | [ПНИЛ ГТХ ТПУ, Томск] |

Формирование химического состава вод родников Уру определяется процессами смешения грунтовых вод зоны региональной трещиноватости с трещинно-жильными водами гранитоидов. Наибольшая доля грунтовых вод поступает в левой части бассейна водосбора, что прослеживается при исследованиях 2019 г. и проявляется в уменьшении pH, снижении содержаний кремния и минерализации вод. В правом и центральном выходах подземных вод наблюдается увеличение доли трещинно-жильных вод в смешивающихся водах и формируются щелочные воды с pH 9,5-9,6 и Eh= -230 мВ, высокими концентрациями кремния и натрия. Замеченное сезонное изменение интенсивности водообмена из-за снижения доли грунтовых вод в осенний период 2013 г. сопровождается повышением pH до 9,8, увеличением концентраций кремния и натрия и, соответственно, минерализации вод.

При увеличении интенсивности процессов взаимодействия вод с породообразующими минералами, что отражается повышением pH, увеличением содержаний кремния, значений общей минерализации и содержаний в водах ряда

микрокомпонентов – Sc, Cr, Zn, Ag, Sn, Ba, W, Mo.

Так, при изучении состава вод родника Уру в 2013 г. в подземных водах центрального (основного) выхода выявлен весьма широкий комплекс элементов в повышенных концентрациях, способных к миграции в щелочных условиях, в том числе (в мг/л): литий (0,02), скандий (0,002), хром (0,010), цинк (0,06), галлий (0,0007), германий (0,002), селен (0,002), молибден (0,009), вольфрам (0,005), а кроме того – серебро (0,0003), золото (0,00001), барий (0,912), ртуть (0,00012), висмут (0,000015).

При этом наблюдается также повышение отношения Th/U, что свойственно водам восстановительной геохимической обстановки.

Повышение торий-уранового отношения Th/U=0,5-1 наблюдается при низких концентрациях радиоактивных элементов, прежде всего, из-за снижения концентраций урана в водах ниже природного фонового уровня.

При увеличении доли грунтовых вод в 2019 г. отмечено резкое снижение этого коэффициента в окислительных условиях геохимической среды и накопления в водах урана.

Уменьшение доли грунтовых вод в процессе взаимодействия в системе «вода-порода» сопровождается повышением насыщенности вод вторичными минералами – каолинитом, монтмориллонитами, карбонатом кальция, что потенциально приводит к удалению их из раствора вместе с соосаждающимися и сорбирующимися с ними элементами, особенно, халькофильными (Cu, Zn, Pb, Cd и др.). Вместе с тем, при снижении зеркала подземных вод и увеличении доли трещинно-жильных вод, отмечено появление в водах повышенных концентраций ряда химических элементов, в том числе Ba, Ag, W, Y, Mo, PЗЭ, что может расцениваться как остаточные концентрации элементов после осаждения вторичных минералов и возможном их накоплении в водах в виде комплексных соединений с фтором, гидросульфидами и сульфидами (HS⁻, S²⁻) в щелочных восстановительных условиях водной среды.

Восстановительный характер геохимической среды характеризуется увеличением этого значения из-за уменьшения концентраций урана и благоприятных условий для миграции тория.

Увеличение доли грунтовых вод в зоне их смешения с трещинно-жильными водами в роднике Уру характеризуется также понижением температуры вод от 18,5 °C в центральном струйном выходе до 8,4 °C в левом выходе. В целом невысокие температуры вод природного комплекса Уру по сравнению с термальными азотными водами на востоке Тувы могут быть связаны с более глубоким залеганием термической литосферы и низкими величинами теплового потока в пределах Западного Саяна [3].

Таблица 2. Химический состав подземных вод природного комплекса Уру (по данным ПНИЛ ГГХ ТПУ, г. Томск)

| Компоненты | Выход центральный | Выход центральный | Выход правый | Выход левый | Выход левый |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|--------------|-------------|-------------|
| Год обследования | | | | | |
| | 2019 | 2013 | 2019 | 2019 | 2013 |
| pH | 9,6 | 9,8 | 9,5 | 8,79 | 9,75 |
| Eh, мВ | -230 | -216 | -157 | +156 | -185 |
| Содержание, мг/л | | | | | |
| CO ₃ ²⁻ | 23,00 | 36 | 15,30 | 9,00 | 31,2 |
| HCO ₃ ⁻ | 60,00 | 60 | 96,00 | 54,00 | 36,6 |
| SO ₄ ²⁻ | 45,00 | 43 | 43,00 | 25,50 | 40,3 |
| Cl ⁻ | 19,70 | 26,6 | 25,70 | 9,60 | 31,9 |
| F ⁻ | 0,72 | 0,79 | 0,70 | 0,39 | 0,66 |
| Ca ²⁺ | 1,96 | 2,2 | 1,86 | 4,16 | 2,1 |
| Mg ²⁺ | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,65 | 0,01 |
| Na ⁺ | 73,00 | 86 | 83,00 | 39,80 | 74 |
| K ⁺ | 1,00 | 1,2 | 0,98 | 0,68 | 1,12 |
| Si | 20,59 | 27,09 | 21,24 | 13,20 | 27,99 |
| Минерализ. | 224 | 255 | 267 | 144 | 217 |
| Li | 0,0097 | 0,0151 | 0,0053 | 0,0076 | 0,0075 |
| Be | < 0,000003 | 0 | 0,0000048 | 0,0000048 | 0 |
| B | 0,080 | 0,1209 | 0,085 | 0,043 | 0,1085 |
| Al | 0,0077 | 0,0171 | 0,013 | 0,0073 | 0,0190 |
| Sc | 0,0014 | 0,0015 | 0,0010 | 0,00083 | 0,0014 |
| Ti | 0,00097 | 0,00138 | 0,00083 | 0,00069 | 0,00121 |
| V | 0,000097 | 0,00020 | 0,000091 | 0,00074 | 0,00018 |
| Cr | 0,00013 | 0,01352 | 0,00015 | 0,00022 | 0,01406 |
| Mn | 0,00032 | 0,00531 | 0,00094 | 0,00085 | 0,00057 |
| Fe | 0,0022 | 0,20281 | 0,000073 | 0,00025 | 0,02766 |
| Co | < 0,000001 | 0,00010 | 0,000012 | < 0,000001 | 0,00002 |
| Ni | 0,000070 | 0,00255 | 0,00011 | 0,000067 | 0,00271 |
| Cu | 0,000027 | 0,00226 | 0,00015 | 0,00014 | 0,00033 |
| Zn | < 0,0001 | 0,06046 | < 0,0001 | < 0,0001 | 0,00161 |
| Ga | 0,0010 | 0,00072 | 0,00067 | 0,00015 | 0,00090 |
| Ge | 0,0011 | 0,00151 | 0,0010 | 0,00051 | 0,00121 |
| Se | 0,00055 | 0,002 | 0,00067 | 0,00053 | 0,002 |
| Br | 0,24 | 0,286 | 0,23 | 0,12 | 0,284 |
| Sr | 0,012 | 0,543 | 0,0098 | 0,019 | 0,013 |
| Y | 0,0000010 | 0,00002 | 0,00012 | 0,000036 | 0,00001 |
| Zr | 0,0000020 | 0,00004 | 0,000012 | 0,0000032 | 0,00004 |
| Mo | 0,0070 | 0,0095 | 0,0070 | 0,0038 | 0,0094 |
| Pd | < 0,000005 | 0,000030 | 0,0000001 | 0,0000017 | 0,000020 |
| Ag | < 0,000005 | 0,00031 | 0,0000011 | 0,0000022 | 0,00093 |
| Ba | 0,0026 | 0,911895 | 0,0042 | 0,0036 | 0,007518 |
| W | 0,0039 | 0,00517 | 0,0040 | 0,0019 | 0,00477 |

Отличительной особенностью термальных вод Абаканского горячего ключа являются слабощелочные условия геохимической среды и смешанный ионный состав, тогда как обычно азотные термальные воды – щелочные и пре-

имущественно натриевые. По результатам анализа 2010 г. вода Абаканского ключа термальная, умеренно пресная с минерализацией 375 мг/л, мягкая с общей жесткостью 3 мг-экв/л. По химическому составу вода гидрокарбонатная с

10 %-экв сульфатов и 15 %-экв хлоридов, магниевое-натриево-кальциевая с присутствием железа (0,9мг/л). Селен, висмут, фтор (0,69мг/л) и марганец содержатся в выше фоновых концентрациях.

Воды Абаканского горячего ключа формируются в результате гидролиза алюмосиликатов с пропорциональным переходом в воду натрия, кальция и кремния, поскольку $Na/Si=1,5$; $Ca/Si=1,64$ ($Na/Ca=0,88$) и $Mg/Si=0,5$; $Na/Mg=1,99$; $Ca/Mg=3,2$ и подвержены процессам континентального засоления, поскольку $SO_4/Cl=0,93$. Воды насыщены каолинитом, Са и Mg – монтмориллонитами, сидеритом и находятся в стадии равновесия с кальцитом и доломитом. Состав вод формируется в условиях восстановительной геохимической среды с Th/U отношением=1,23 и наличием органического углерода. В водах Абаканского горячего ключа выявлена кондиционная для отнесения к минеральным водам концентрация органического углерода, составляющая=9,69 мг/л (методом высокотемпературного каталитического окисления) и кремния=25мг/л, а также благоприятное биохимическое отношение $Ca/Si=200$. Слабощелочные условия геохимической среды из-за наличия органического вещества благоприятны для накопления сероводорода в водах Абаканского ключа. Результаты расчетов процессов вторичного минералообразования в системе «вода-порода» для изучаемых источников показаны в таблицах 3-5.

В микрокомпонентном составе вод обоих источников отмечаются более низкие, чем в азот-

ных термах, содержания таких типоморфных элементов, как фтор, кремний, вольфрам, германий и галлий [6]. Это может быть связано с более низкими, по сравнению со смежными территориями, величинами теплового потока в пределах Западного Саяна.

Содержание водорастворенного гелия в пробе воды из аржаана Уру от 14.07.2019 г. составило $2,32 \times 10^{-3}$ мл/л, что в 44,6 раза превышает атмосферный фон и свидетельствует о приуроченности источника к зоне глубинного разлома. Изотопный анализ водорода и кислорода источника Уру, по данным К.М. Рычковой: $\delta D = -121,1 \text{ ‰}$; $\delta^{18}O = -15,4 \text{ ‰}$ показал наличие кислородного сдвига от линии метеорных вод Крейга, описываемой уравнением $\delta D = 8\delta^{18}O + 10 \text{ ‰}$, который составил 1 ‰.

Это объясняется процессом кислородного обмена в системе «вода-порода», при котором происходит обогащение воды тяжелым изотопом кислорода.

В газовом составе воды изученных источников преобладает азот (таблица 6).

Основной характеристикой, отражающей энергетический режим геологических структур, является величина теплового потока. Известно, что в западной части Алтае-Саянской складчатой области отмечаются более низкие значения этого параметра, чем в восточной части, которая примыкает к Байкальской рифтовой зоне. Так, по данным [3], средняя величина теплового потока для Восточной Тувы составляет 73 мВт/м², а для западной – 47 мВт/м².

Таблица 3. Состояние насыщенности вод родников природного комплекса Уру вторичными минералами

| Год опробования | Источник, выход | Значение параметра насыщенности вод | | | | | | | |
|-----------------|----------------------|-------------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|-----------|--------------|---------|
| | | Каолинитом | Са-монтмориллонитом | Mg-монтмориллонитом | K-монтмориллонитом | Na-монтмориллонитом | Кальцитом | Стронцинитом | Баритом |
| 2013 | Уру, основной | 1,34 | 5,18 | 4,20 | -0,04 | 1,55 | 2,88 | 0,38 | 1,20 |
| 2013 | Уру, левый, питьевой | 1,37 | 5,18 | 3,76 | -0,06 | 1,49 | 2,76 | -1,50 | -0,89 |
| 2019 | Уру, основной | 1,10 | 3,78 | 1,46 | -0,79 | 0,80 | 2,43 | -1,47 | -1,31 |
| 2019 | Уру, левый, питьевой | 0,72 | 0,97 | 0,33 | -2,54 | -1,04 | 1,16 | -2,10 | -1,37 |
| 2019 | Уру, правый | 1,13 | 3,66 | 1,97 | -0,85 | 0,81 | 2,20 | -1,46 | -1,14 |

Таблица 4. Состояние насыщенности вод родника Абаканский горячий ключ вторичными минералами

| Год опробования | Источник | Значение параметра насыщенности вод | | | | | | | |
|-----------------|-------------------------|-------------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | Каолинитом | Са-монтмориллонитом | Mg-монтмориллонитом | K-монтмориллонитом | Na-монтмориллонитом | Кальцитом | Сидеритом | Доломитом |
| 2010 | Абаканский горячий ключ | 1,25 | 1,21 | 0,87 | -2,30 | -1,45 | -0,24 | 0,52 | -0,37 |

Таблица 5. Диаграмма полей устойчивости вторичных минералов в водах источников Уру и Абаканский горячий ключ

| Год опробования | Источник, выход | $\lg [Ca^{2+}] / [H^+]^2$ | $\lg [Mg^{2+}] / [H^+]^2$ | $\lg [K^+] / [H^+]$ | $\lg [Na^+] / [H^+]$ | $\lg [mH_4SiO_4]$ |
|-----------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------|----------------------|-------------------|
| 2013 | Уру, основной | 15,23 | 14,29 | 5,26 | 7,34 | -3,55 |
| 2013 | Уру, левый, питьевой | 15,11 | 13,75 | 5,18 | 7,23 | -3,54 |
| 2019 | Уру, основной | 14,78 | 12,51 | 4,98 | 7,07 | -3,67 |
| 2019 | Уру, левый, питьевой | 13,51 | 12,92 | 4,01 | 6,01 | -3,86 |
| 2019 | Уру, правый | 14,55 | 12,91 | 4,87 | 7,03 | -3,66 |
| 2010 | Абаканский горячий ключ | 11,62 | 11,33 | 3,18 | 4,53 | -3,60 |

Таблица 6. Газовый состав воды [8]

| Содержание газов, объемных % | Источники | Абаканский | Уру |
|------------------------------|------------------------|------------|--------------|
| | Вид газа | свободный | растворенный |
| | N ₂ | 97,7 | 78,7 |
| | O ₂ | 0 | 15,0 |
| | CO ₂ | 2,3 | 6,3 |
| | Ar + Kr + Xe | 1,352 | 0,922 |
| | H ₂ | 0 | 0 |
| | He + Ne | 0,32 | < 0,002 |
| | CH ₄ + т.у. | 0 | 0 |
| Газонасыщенность, мл/л | | – | 34 |

Принято считать [4], что региональные вариации теплового потока определяются временем, прошедшим после завершения последнего крупного геологического события, связанного с выделением огромного количества тепловой энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере описанных источников Западного Саяна показано, что химический состав воды гидротерм прямо связан с тепловым потоком соответствующих геологических структур, который в свою очередь зависит от возраста последней тектоно-магматической активизации. Видно, что каледонские горные сооружения Западного Саяна, как и Горного Алтая характеризуются меньшим тепловым потоком, чем более молодые структуры Восточного Саяна и Байкальской рифтовой зоны. Об этом свидетельствуют относительно низкая температура воды термальных источников Западного Саяна и пониженные, в сравнении с обычно отмечаемыми в гидротермах, содержания фтора и кремния. Учитывая высокую популярность данных источников как лечебных, необходимо предусмотреть все возможные меры для их охраны как уникальных гидрогеологических природных памятников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. – М.: «Геоминвод» ЦНИИКиФ, 1968. – 120 с.
2. Дергунов А.Б., Шульгина В.С., Вайнтроп Н.Л. Геологическая карта СССР, масштаб 1:200000. Серия Горно-Алтайская. Лист М-45-V. Объяснительная записка. – М.: Недра, 1965. – 80 с.
3. Дучков А.Д., Рычкова К.М., Лебедев В.И., Каменский И.Л., Соколова Л.С. Оценки теплового потока Тувы по данным об изотопах гелия в термоминеральных источниках // Геология и геофизика, 2010. Т.51, №2. – С. 264-276.

Поэтому области каледонской складчатости (Западный Саян и Горный Алтай) являются более охлажденными, чем герциниды Восточного Саяна. Это отражается и в значениях изотопных отношений ³He/⁴He, которые прямо пропорциональны величине теплового потока. Снижение этого отношения в подземных водах в западном направлении фиксирует постепенное стирание аномальной мантийной «метки» по мере удаления от Байкальской рифтовой зоны – области активного кайнозойского магматизма [3]. Так, по данным К.М. Рычковой, значение изотопного отношения ³He/⁴He в источнике Уру близко к атмосферному. Низкая величина теплового потока отражается и в относительно невысокой температуре воды описываемых термальных источников Западного Саяна.

неральных источниках // Геология и геофизика, 2010. Т.51, №2. – С. 264-276.

4. Дучков А.Д., Соколова Л.С. Геотермические исследования в Сибири. Тр. Института геологии и геофизики СО АН СССР. Вып. 279. – Новосибирск: Изд-во «Наука», Сибирское отделение, 1974. – 280 с.
5. Зайцев И.К., Толстихин Н.И. Закономерности распространения и формирования минеральных (промышленных и лечебных) подземных вод на территории СССР. – М.: Недра, 1972. – 280 с.
6. Замана Л.В. Типоморфные элементы и глубинные температуры азотных терм Баргузинской и Бунтовской групп (БРЗ) // Рифтогенез, орогенез и сопутствующие процессы. Мат-лы IV симпозиума с участием иностр. ученых, посвященного 90-летию Н.А. Логачева, Иркутск, 14-15.10.2019 г. – Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2019. – С. 68-70.
7. Зуев А.В. Некоторые вопросы гидрогеологии Западного Саяна. Тр. Второго совещ. по подземным водам и инженерной геологии Восточной Сибири. Вып. IV. Иркутское книжное изд-во, 1957. – С. 17-23.
8. Пиннекер Е.В. Термальные воды Саяно-Тувинского нагорья. Вопросы гидрогеологии и гидрогеохимии // Мат-лы Комиссии по изучению подземных вод Сибири и Дальнего Востока. Вып. IV. Иркутск, 1969. – С. 93-123.
9. Филиппова И.Б., Бродский С.А., Горощенко Г.А., Ильичев А.А. Геологическая карта СССР, масштаб 1:200000. Серия Западно-Саянская. Лист N-46-XXXII. Объяснительная записка. – М.: Недра, 1966. – 84 с.

Геохимические особенности природных вод Центральной экологической зоны Байкальской природной территории (ЦЭЗ БПТ)

Петров В.В.¹, Яковлев Д.В.²

ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского»,
Санкт-Петербург, Россия, E-mail: Ipvvaqua@mail.ru, 2dmitryiakovlev@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В работе уточнен состав устойчивой ассоциации компонентов состава термальных вод ЦЭЗ БПТ. В нее входят Li, B, Na, Si, K, Rb, Sr, Mo, W. Наличие данной ассоциации или ее фрагментов в природных водах другого типа (поверхностные, грунтовые) позволяют прогнозировать глубинное питание этих вод. Сравнение особенностей распределения концентраций компонентов природных вод региона позволяет предполагать единый источник формирования этих вод - воды атмосферного питания и вмещающие горные породы. Особенности распределения концентраций компонентов состава термальных вод связаны с их повышенной температурой и продолжительностью контакта с вмещающими горными породами.

Geochemical features of natural waters in the Central ecological zone of the Baikal natural territory (BNT)

Petrov V.V.¹, Yakovlev D.V.²

FGBU «A. P. Karpinsky Russian geological research institute», Saint Petersburg, Russia, E-mail: Ipvvaqua@mail.ru, 2dmitryiakovlev@mail.ru

ABSTRACT: The paper describes the composition of stable components association of the CEZ BNT thermal waters components. It includes Li, B, Na, Si, K, Rb, Sr, Mo, and W. Significant depth formation of the thermal and the presence of this association or its fragments in another type natural waters (e.g. surface, ground) allows to predict that the waters have deep nutrition. A comparison of the distribution of natural waters components concentration allows to assume that atmospheric water supply and host rocks are the only source of the waters formation. The distribution of the composition of thermal waters components concentration is related to the temperature and duration of contact with the host rocks.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение геохимии природных вод Прибайкалья проводится на протяжении многих десятилетий [Басков, Климов, 1963, Ломоносов, 1974, Писарский, 1987, Замана, 2000, Плюснин, 2008, 2013 и др., 2]. Эти исследования были сосредоточены главным образом на изучении азотных терм Байкальской рифтовой зоны. В результате после долгих дискуссий были обоснованы условия формирования этих терм, за счет метеогенных жильных вод горного обрамления, погружающихся на значительные глубины (более 3-4 км). Выявлены также условия формирования общего химического и газового состава терм. В то же время, представляется важным изучение микрокомпонентного состава терм и сравнение особенностей распределения концентраций макро- и микрокомпонентов химического состава разного типа природных вод, распространенных в данном регионе. Наряду с термальными имеются в виду грунтовые и поверхностные воды, включая воды оз. Байкал.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Представленный ниже гидрогеохимический материал собран и обработан в ходе проведения работ ФГБУ «ВСЕГЕИ» в Центральной экологической зоне Байкальской природной территории (ЦЭЗ БПТ) в период с 2015 по

2019 г. Одной из основных задач работ являлось исследование природных объектов и явлений потенциально или фактически связанных с миграцией углеводородов. Пробы воды отбирались вдоль всего побережья озера Байкал из холодных и термальных источников, колодцев и скважин, а также из озер, рек, ручьев и из самого оз. Байкал. Всего отобрано и проанализировано более 600 проб воды. Анализ выполнен в аналитическом центре ВСЕГЕИ методом ICP MS с использованием масспектрометра Agilent 7700. Данный анализ показал присутствие в водах довольно богатого спектра макро- и микрокомпонентов. Наиболее часто встречаемые компоненты обнаружены в следующих концентрациях: более 100 мг/л – Na; более 10 мг/л - Si, K, Al, Fe; более 1 мг/л - B, Mn, Sr; более 100 мкг/л - Li, Zn, Rb, Ba, W; более 10 мкг/л - Ni, Cu, As, Mo; более 1 мкг/л - Co, Y, La, Pb, U; более 0,01 мкг/л - Te, Ag, Cd, Hf, Bi.

Анализ данных проведен с использованием традиционного статистического метода, путем расчета региональных средних концентраций компонентов всего массива данных (\bar{X}) в природных водах и определения величины среднего квадратичного отклонения - σ . Средние значения и другие статистики определялись также отдельно для поверхностных, грунтовых и термальных вод. Аномальные

концентрации компонентов в природных водах региона определялись путем сравнения полученных при масспектрометрии значений с величиной $X_{ср} + \sigma$. За минимально аномальные значения концентраций компонентов принимались значения, превышающие величину $X_{ср} + \sigma$. За максимально аномальную, принималась концентрация компонента, превышающая $X_{ср} + 3\sigma$. Также был построен график распределения компонентов в разных типах вод (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненный ранее статистический анализ позволил выявить устойчивую ассоциацию компонентов в водах, включающую следующие компоненты: Li, B, Na, Si, K, Rb, Hf, а также W [1]. Исследования компонентного состава термальных вод показали устойчивость в выборке большинства указанных выше компонентов (табл. 1). Здесь они обнаружены в аномальных концентрациях. Фоном для выявления аномалий в термальных водах приняты средние значения концентраций компонентов вод разного типа, как термальных, так поверхностных и грунтовых. При расчетах использованы результаты анализов 162 проб, отобранных из источников, скважин, колодцев, озер, рек, ручьев, озер. Данные приведенные в таблице показывают, что ряд компонентов (Li, Na, W, B, Si, K, Rb, Sr, Mo) в водах большинства или всех термальных источников находятся в аномальной концентрации. La и Hf редко встречаются в таких концентрациях. Большая же часть компонентов, определенных в термальных водах (Be, Mg, Al, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Ag, As, Ba), находятся по большей части в концентрациях ниже средних значений. Таким образом, в уточненный состав устойчивой ассоциации компонентов термальных вода региона входят - Li, B, Na, Si, K, Rb, Sr, Mo, W.

Рассмотрим соотношение концентраций компонентов в водах разного типа. Обратимся к графику (рис. 1). На графике можно видеть, что, во-первых, общая тенденция распределения концентраций компонентов в водах довольно однородна. Уровень содержания одних и тех же компонентов в водах разного типа незначительно отличаются друг от друга. Прежде всего это характерно для компонентов, распространенных в поверхностных (ПвВ) и грунтовых (ПдВ) водах. Очевидно, что условия формирования химического состава поверхностных и грунтовых вод сходны и связаны с метеогенными водами и вмещающими горными породами с одной стороны и непосредственная связь между ними с другой.

Второй особенностью распределения компонентов в водах разного типа является значительное превышение уровня концентрации ряд компонентов термальных вод (Термы) над этими уровнями в водах других типов. Так уровень

концентрации Li, B, Na, Rb, Mo на один порядок выше, чем в уровень концентраций этих компонентов в поверхностных и грунтовых водах. Превышение концентраций W в термальных водах составляет более двух порядков. Эти компоненты можно отнести к группе избыточных в составе терм [2], дополнив ее микрокомпонентами. Данный факт можно объяснить сравнительно более длительным контактом термальных вод с вмещающими породами, повышенной температурой этих вод.

Третьей особенностью распределения концентраций компонентов в водах разного типа, включая термальные, являются близкие уровни концентраций в них халькофильных (Cu, Zn, Ag, Pb), сидерофильных (Fe, Mn, Co, Ni), некоторых литофильных (Ca, Mg, K, Sr, Ba) и редких (Y, La, Hf) элементов. Эта особенность связана низкой миграционной способностью компонентов (в частности халькофилы и сидерофилы) в нейтральной и щелочной среде, характерной для термальных вод. Ряд перечисленных компонентов входят в группу дефицитных для термальных вод [2], соответственно не накапливаются в них и сходны по уровню концентраций с поверхностными и грунтовыми водами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные выше сведения позволяют сделать некоторые выводы и заключения. Во-первых, уточнен состав устойчивой ассоциации литофильных, редких и рассеянных элементов, характерных для азотных терм Байкальской рифтовой зоны, имеющих глубинное питание. Выявление компонентов, входящих в эту ассоциацию в аномальных концентрациях в других типах вод (поверхностных, грунтовых) позволяют прогнозировать питание их за счет глубинных вод. Такого рода проявления выявлены в ряде участков на побережье оз. Байкал [1], а также в придонных водах Байкала близь, так называемых, грязевых вулканов.

Второй важный вывод сводится к тому, что источник формирования химического состава природных вод региона, включая азотные термы, один для всех, а именно, воды атмосферного питания и вмещающие горные породы. Особенности же состава определяются температурой вод, продолжительностью контакта вод с вмещающими породами и особенностями состава этих пород. Очевидно, что для термальных вод температура и продолжительность их взаимодействием с вмещающими породами выше, чем в других типа вод, что приводит к более высоким концентрациям отдельных компонентов.

Третий вывод. В составе природных вод региона выделяется большая группа компонентов сходная по уровню концентраций. Условия миграции этих компонент не благоприятны как в термальных, так в грунтовых и поверхностных

водах. Выделенная ранее группа дефицитных для термальных вод компонентов (Ca, Mg, Fe,

Al, Cl, S и др.) может быть дополнена перечисленными выше микрокомпонентами.

Таблица 1. Концентрации компонентов химического состава термальных вод, в мкг/л

| № п.п | Объект | Li | B | Na | Si | K | Rb | Sr | Mo | La | Hf | W |
|---|---------------------------------------|-------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|---------------|-------------|-------------|-------|--------------|
| 1 | скв. № 103А (Загза) | 139 | 2060 | 254000 | 56000 | 7430 | 43,1 | 98,7 | 0,8 | 0 | 0,019 | 29,3 |
| 2 | ист. Котельниковский (скв.) | 516 | 28,6 | 66100 | 37600 | 3380 | 133,0 | 147,0 | 40,0 | 0 | 0,032 | 102 |
| 3 | ист. Хакусы | 34,9 | 5,3 | 49500 | 15700 | 1940 | 11,7 | 417,0 | 34,9 | 0,01 | 0,003 | 7,57 |
| 4 | ист. Горячинск (скв.) | 34,9 | 15,9 | 110400 | 19400 | 3050 | 16,0 | 540,0 | 5,4 | 0,17 | 0,002 | 16,2 |
| 5 | ист. Фролиха | 33,5 | 4,3 | 29800 | 10700 | 1280 | 2,9 | 236,0 | 28,8 | 0,02 | 0,02 | 4,95 |
| 6 | руч. в р-не р. Езовка | 155 | 29,3 | 37800 | 9090 | 889 | 6,9 | 180,0 | 16,4 | 0,11 | 0,032 | 23,8 |
| 7 | ист. Давша | 163 | 32,4 | 92300 | 15000 | 2550 | 35,6 | 493,0 | 8,1 | 0,05 | 0,014 | 22,5 |
| 8 | ист. Змеиные (№1) | 19,6 | 53,1 | 80100 | 27300 | 2060 | 10,7 | 26,5 | 2,4 | 0,03 | 0,009 | 13,8 |
| 9 | ист. Змеиные (№2) | 36,5 | 59,7 | 83900 | 24900 | 1810 | 14,3 | 77,3 | 2,0 | 0 | 0,008 | 13,7 |
| 10 | ист. Змеиные (№3) | 51,9 | 194,0 | 168100 | 50700 | 4040 | 16,7 | 88,2 | 0,1 | 0,06 | 0,01 | 8,48 |
| 11 | скв. Максимиha (т/б «Барилдан»)» | 75,3 | 20,3 | 79000 | 9450 | 1820 | 1,5 | 594,0 | 9,2 | 0,53 | 0,023 | 12,1 |
| 12 | ист. Кулиных болот (№1) | 51,2 | 58,7 | 94900 | 29800 | 1710 | 23,3 | 95,9 | 2,5 | 0,17 | 0,031 | 18,5 |
| 13 | ист. Кулиных болот (№2) | 46,6 | 59,2 | 97700 | 31500 | 1900 | 24,6 | 208,0 | 4,0 | 0,19 | 0,012 | 29,1 |
| 14 | ист. Кулиных болот (№3) | 168 | 303,0 | 215100 | 65300 | 6480 | 22,2 | 1970,0 | 0,6 | 0,05 | 1E-04 | 0,45 |
| 15 | ист. Кулиных болот («Кулиные блюдце») | 55,0 | 109,0 | 120900 | 43000 | 6350 | 30,4 | 683,0 | 0,2 | 0,07 | 0,01 | 0,85 |
| 16 | ист. Гусихинский (скв.) | 165 | 37,3 | 140700 | 31500 | 9080 | 79,0 | 1460,0 | 21,6 | 0,07 | 0,029 | 29,3 |
| 17 | ист. Гусихинский | 159 | 35,2 | 132600 | 26600 | 7860 | 69,8 | 1200,0 | 18,8 | 0,08 | 0,013 | 22,2 |
| 18 | ист. Золотой ключ (№1) | 140 | 23,8 | 88900 | 26100 | 3600 | 40,5 | 368,0 | 27,3 | 1,49 | 0,033 | 12,4 |
| 19 | ист. Золотой ключ (№2) | 86,6 | 17,4 | 53700 | 20100 | 2100 | 23,0 | 123,0 | 13,2 | 2,71 | 0,016 | 6,56 |
| 20 | ист. Толстихинский | 95,1 | 99,6 | 118600 | 29700 | 3130 | 16,1 | 130,0 | 4,0 | 1,49 | 0,01 | 27,3 |
| 21 | ист. Макаров | 20,7 | 88,1 | 116800 | 33400 | 3830 | 0,3 | 9,2 | 6,0 | 0,05 | 0,01 | 13,10 |
| 22 | ист. Умхейские | 104 | 84,4 | 125400 | 35800 | 1640 | 13,8 | 133,0 | 0,2 | 0,00 | 0,01 | 6,16 |
| 23 | ист. Кучигерские | 71,4 | 98,8 | 126500 | 40500 | 1970 | 12,8 | 265,0 | 0,5 | 0,73 | 0,01 | 3,74 |
| 24 | ист. Аллинские | 75,9 | 63,7 | 106900 | 44400 | 3060 | 17,1 | 353,0 | 0,4 | 0,47 | 0,01 | 2,56 |
| 25 | ист. Питателевский | 467 | 130,0 | 573900 | 41300 | 27400 | 283,0 | 9960,0 | 37,0 | 0,01 | 0,01 | 25,70 |
| Основные статистические характеристики компонентного состава природных вод разного типа | | | | | | | | | | | | |
| | Xcp | 4,25 | 9,00 | 6441,9 | 7821,9 | 1490,9 | 1,26 | 171,15 | 0,92 | 0,10 | 0,01 | 0,09 |
| | n | 162 | 162 | 162 | 162 | 162 | 162 | 162 | 162 | 162 | 162 | 162 |
| | σ | 2,32 | 5,09 | 5394,80 | 4691,66 | 880,30 | 1,09 | 115,89 | 0,78 | 0,08 | 0,01 | 0,06 |
| | V, % | 54,51 | 56,58 | 83,7 | 60,0 | 59,0 | 87,10 | 67,71 | 85,44 | 82,85 | 76,55 | 68,33 |
| | 3σ | 6,95 | 15,27 | 16184,4 | 14075,0 | 2640,9 | 3,28 | 347,68 | 2,35 | 0,25 | 0,03 | 0,18 |
| | Xcp + σ | 6,56 | 14,09 | 11836,7 | 12513,6 | 2371,2 | 2,35 | 287,05 | 1,70 | 0,18 | 0,02 | 0,14 |
| | Xcp + 3σ | 11,20 | 24,27 | 22626,3 | 21896,9 | 4131,8 | 4,54 | 518,83 | 3,26 | 0,35 | 0,04 | 0,26 |

Примечания: 1. Компоненты выделенные жирным шрифтом и курсивом обнаружены в аномальных концентрациях. 2. Компоненты обнаруженные по преимуществу (в 70-90% проб) в концентрациях ниже средних значений (Be, Mg, Al, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Ag, As, Ba) в таблицу не включены.

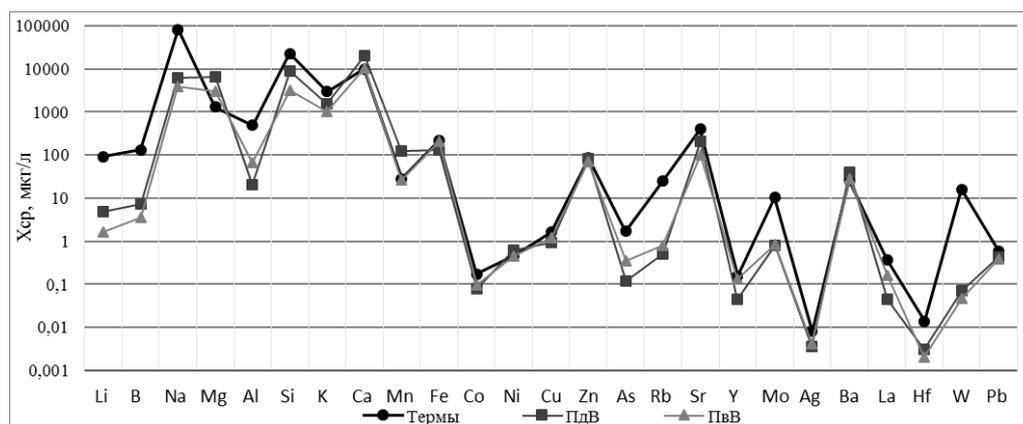


Рис. 1. Распределение концентраций компонентов химического состава природных вод

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров В.В., Яковлев Д.В. К вопросу о микрокомпонентном и газовом составе природных вод прибрежной части оз. Байкал. Материалы XXII Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего

Востока. — Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2018. — 379-384 с.

2. Шварцев С. Л., Замана Л. В., Плюснин А. М., Токаренко О. Г. Равновесие азотных терм байкальской рифтовой зоны с минералами водовмещающих пород как основа для выявления механизмов их формирования. *Геохимия*, 2015, № 8, с. 720-733.

Особенности формирования радиологического состава минеральных вод региона КМВ

Потапов Е.Г., Ляшенко С.И.

Пятигорский научно-исследовательский институт курортологии – филиал Северо-Кавказского научно-клинического центра Федерального медико-биологического агентства России, г. Пятигорск, пр. Кирова 30, E-mail: gidholod@mail.ru

АННОТАЦИЯ В работе рассмотрены вопросы формирования радиологического состава подземных минеральных вод региона КМВ. Показано, что основными факторами формирования радионуклидного состава подземных вод является выщелачивание пород палеозойского фундамента, гранитной дресвы и интрузивных тел лакколлитов. Установлено, что для большинства минеральных вод региона суммарная альфа-радиоактивность не превышает 0,2 Бк/кг или несколько выше этого значения. Превышение суммарной бета-активности отмечается только в минеральных водах Железноводского месторождения.

Features of the formation of the radiological composition of mineral waters of the CMW region

Potapov E.G., Lyashenko S.I.

Pyatigorsk Scientific Research Institute of Balneology - a branch of the North Caucasian Scientific and Clinical Center of the Federal Medical and Biological Agency of Russia, Pyatigorsk, Kirov Ave. 30, E-mail: gidholod@mail.ru

ABSTRACT The paper considers the formation of the radiological composition of underground mineral waters of the CMW region. It is shown that the main factors in the formation of the radionuclide composition of groundwater are the leaching of rocks of the Paleozoic basement, granite gress and intrusive bodies of laccoliths. It was found that for most mineral waters in the region, the total alpha radioactivity does not exceed 0.2 Bq / kg or slightly higher than this value. Excess total beta activity is noted only in the mineral waters of the Zheleznovodsk deposit.

ВВЕДЕНИЕ

Большинство подземных минеральных вод региона Кавказских Минеральных Вод (КМВ) содержат в своем составе такие радиоактивные элементы как уран, радий, радон, торий и другие, повышенные концентрации которых отмечаются на Кисловодском, Пятигорском, Железноводском, Бештаугорском и других месторождениях. Лечебное применение этих вод регламентируется курортологической классификацией минеральных вод, а радиологическая безопасность оценивается в соответствии с требованиями и нормами радиационной безопасности [5, 6] и другими нормативными документами в этой сфере.

В связи с образованием Евразийского экономического сообщества (Россия, Белоруссия, Казахстан, Киргизия, Армения) разрабатывается единая нормативная база товаров, сфер и услуг в рамках этого союза. Одним из таких документов является Технический регламент «О безопасности упакованной питьевой воды, включая природную минеральную воду (ТР ЕАЭС 044/2017)», который вступил в действие с 1 января 2019 года. В этом документе существенно снижены нормы содержания радионуклидов в минеральных водах, по сравнению с нормативной базой Российской Федерации по этому вопросу. Фактически они соответствуют требованиям для пресных питьевых вод ежедневного потребления человеком не менее 2 л в день, без

учета ограниченного применения минеральных вод при лечении на курортах (около 0,6-1,0 л в день в течение 20-30 дней).

В свете новых требований некоторые минеральные воды региона КМВ перестали соответствовать нормативам безопасности для упакованных (разлитых в бутылки) природных минеральных вод. Поэтому возникла необходимость изучения и уточнения процессов формирования и радиологического состава подземных минеральных вод региона КМВ в свете новых требований.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования выбраны минеральные воды Кисловодского, Ессентукского, Железноводского и других месторождений, розлив которых осуществляется в промышленных масштабах, а также осадочные и интрузивно-метаморфические породы района КМВ. При этом собраны и обработаны данные физико-химических анализов минеральных вод и пород, выполненные в испытательных лабораториях (центров) Пятигорского НИИ курортологии, АО «Кавминкурортресурсы» и других организаций.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Район КМВ расположен на Минераловодском субмеридиональном поднятии, сформировав-

шемся на стыке альпийской складчатой системы Большого Кавказа и Скифской плиты Предкавказской платформы. Это поднятие начинается у подножия г. Эльбрус и проходит через все Предкавказье. На территории КМВ это поднятие является частью Северо-Кавказской моноклинали, которая имеет двухъярусное строение. Нижний этаж сложен осадочно-метаморфическими и изверженными породами нижнего палеозоя и докембрия. Он является кристаллическим фундаментом Северо-Кавказской моноклинали, постепенно погружающейся с юга на север под углом 2-3°. Верхний этаж представлен комплексом осадочных пород мезокайнозоя мощностью от 100-200 м в районе Кисловодска до 2000-2500 м на севере региона КМВ.

В гидрогеологическом отношении регион КМВ является частью Северо-Кавказского артезианского бассейна. Породы осадочного чехла образуют своеобразный «слоеный пирог» водопроницаемых (песчаники, трещиноватые известняки и др.) и водоупорных (глины) пород. Чередование водопроницаемых и водоупорных пластов пород способствует формированию напорных водоносных горизонтов и комплексов, по которым происходит движение подземных вод от области питания в горной части на север-северо-восток в область транзита и разгрузки.

Так как осадочный чехол разбит многочисленными тектоническими нарушениями и прорван «молодыми» (7-8 млн. лет) интрузиями гор-лакколитов (Юца, Джуца, Машук, Бештау и др.), то при этом формируются условия переток подземных вод из одних водоносных комплексов в другие. К зонам глубоких тектонических нарушений приурочено поступление углекислого газа из пород фундамента, образующегося в результате термометаморфических процессов. Попадая в осадочную толщу, углекислый газ растворяется в подземных водах, образуя угольную кислоту, под влиянием которой активизируются процессы растворения и выщелачивания горных пород и насыщения подземных вод минеральными солями, формируя месторождения минеральных вод.

Химический состав образующихся минеральных вод зависит главным образом от литологии пород, наличия или отсутствия древних захороненных морских вод и солевых комплексов, термобарических условий в горизонтах, скорости движения подземных вод и других процессов (смешение, сульфатредукция, обменные процессы, радиоактивность и др.). Подземные воды в пределах КМВ приурочены в основном

к титон-валанжинскому, апт-альбскому и верхнемеловому водоносным комплексам [4, 7].

Радиоактивность природных подземных вод, как правило, обусловлена присутствием в них естественных радионуклидов (^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{210}Po , ^{40}K , ^{222}Rn , реже ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th), поглощенных водами из вмещающих пород [1]. Как установлено предыдущими исследованиями [2, 3] основными поставщиками радиоактивных элементов в подземные минеральные воды данного региона являются интрузивно-метаморфические породы палеозойского фундамента, гранитной дресвы титонского яруса верхней юры и неогеновых интрузивных тел гор лакколитов.

Так, содержание радия 226 в породах палеозойского фундамента колеблется от $1,53 \cdot 10^{-12}$ г Ra/г породы в гранитах до $5,6 \cdot 10^{-12}$ г Ra/г породы в кристаллических сланцах. Гранитная дресва содержит до $(4,9 \pm 1,16) \cdot 10^{-12}$ г Ra/г породы. Гранит-порфиры, граносиенит-порфиры лакколитов содержат до $(18-54) \cdot 10^{-12}$ г Ra/г породы. Концентрация радия 226 в породах осадочного чехла не превышает $(1,4-15,0) \cdot 10^{-12}$ г Ra/г породы в алевролитах и аргиллитах, $2,3 \cdot 10^{-12}$ г Ra/г породы в известняках, $(3,5-3,9) \cdot 10^{-12}$ г Ra/г породы в песчаниках и мергелях. Отдельные разности травертинов, отложившихся из минеральных вод естественных источников, содержат до $80 \cdot 10^{-12}$ г Ra/г породы.

Основными факторами формирования радионуклидного состава подземных вод региона КМВ является выщелачивание пород палеозойского фундамента, гранитной дресвы и интрузивных тел лакколитов. Породы кристаллического фундамента наиболее обогащены радионуклидами, но максимальной радиоактивностью обладают гранит-порфиры и граносиенит-порфиры гор лакколитов.

Содержание радиоактивных элементов в минеральных водах определяется двумя основными процессами: выщелачиванием из пород в миграционные формы (коллоиды, истинные растворы) и осаждением из вод теми или иными осадителями. Основными формами переноса радионуклидов являются истинные растворы, коллоидные частицы и органические соединения. В осаждении ведущую роль играет адсорбция коллоидными осадками и сокристаллизация. Обогащению природных минеральных вод радиоэлементами способствуют термальность вод, повышенные пластовые давления, насыщенность вод углекислым газом, фильтрация через породы с уран-ториевыми элементами.

В связи с тем, что минеральные воды на курортах используются не только для наружного применения в виде ванн, орошений и других процедур, но и для питьевого лечения и промышленного розлива в бутылки, то в обязательном порядке проводится оценка качества питьевой воды по показателям радиационной безопасности в соответствии с п.5.3.5. НРБ-99/2009 по удельной суммарной альфа- и бета-радиоактивности. При значениях Аальфа и Абета ниже 0,2 и 1,0 Бк/кг, соответственно, дальнейшие исследования воды не являются обязательными. В случае превышения указанных уровней проводится анализ содержания отдельных радионуклидов в воде для оценки ее радиационной безопасности.

Уровни вмешательства для радионуклидов, активность которых в питьевой воде может превысить установленные условием $A_i < 0,1 \text{ УВ}$ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Уровни вмешательства для основных природных радионуклидов в воде

| Радионуклид | | ²³⁸ U | ²³⁴ U | ²³² Th | ²³⁰ Th | ²²⁸ Th |
|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| УВ, Бк/кг | | 3,0 | 2,8 | 0,60 | 0,65 | 1,9 |
| Радионуклид | ²²⁸ Ra | ²²⁶ Ra | ²²⁴ Ra | ²²² Rn | ²¹⁰ Pb | ²¹⁰ Po |
| УВ, Бк/кг | 0,20 | 0,49 | 2,1 | 60,0 | 0,20 | 0,11 |

Так, содержание радионуклидов в углекислых минеральных водах Кисловодского месторождения колеблется для ²³⁸урана от $13 \cdot 10^{-7} \text{ г/дм}^3$ до $146 \cdot 10^{-7} \text{ г/дм}^3$, или 0,02-0,18 Бк/дм³. При этом его концентрации значительно ниже уровня вмешательства по этому показателю для питьевых вод (3,0 Бк/дм³). Содержание ²²⁶радия находится в пределах $(2-32) \cdot 10^{-12} \text{ г/дм}^3$, или 0,1-1,1 Бк/дм³, что в отдельных случаях превышает уровень вмешательства (0,49 Бк/дм³). Концентрации других радионуклидов значительно ниже допустимых уровней вмешательства.

Минеральные воды Эссентукского месторождения характеризуются низкими значениями альфа и бета активности, не превышающими уровней вмешательства по этим показателям для углекислых хлоридно-гидрокарбонатных минеральных вод верхнемелового водоносного горизонта на Западно-Быкогорском, Ново-Благодарненском и Горном участках, циркулирующих в трещиноватых известняках. При перетоке этих вод в вышележащие мергельные отложения эльбурганской свиты палеоцена наблюдается некоторое повышение альфа ак-

тивности в минеральных водах, выводимых скважинами на Центральном участке Эссентукского месторождения, до 0,3 – 0,9 Бк/кг. Также несколько растет и бета активность, но она значительно меньше уровня вмешательства по этому показателю. Содержание ²¹⁰-полония, ²¹⁰-свинца, ²³⁴-, ²³⁸-урана, ⁹⁰-стронция, ¹³⁷-цезия и ⁴⁰-калия значительно ниже допустимых уровней вмешательства.

Пятигорское месторождение характеризуется большим разнообразием минеральных вод: углекислые, углекисло-сероводородные, солянощелочные, радоновые, азотные термы, которые в основном применяются на курорте для бальнеологического лечения. Для питьевого лечения используются углекислые и солянощелочные воды.

Термальные углекислые и углекисло-сероводородные хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатные натриево-кальциевые воды Пятигорска содержат повышенное количество ²²⁶-радия $(30-40) \cdot 10^{-12} \text{ г/дм}^3$. В теплых и холодных водах этого типа количество радия колеблется от $5 \cdot 10^{-12}$ до $20 \cdot 10^{-12} \text{ г/дм}^3$. Содержание урана в этих водах обычное для пресных вод. Содержание радона весьма низкое.

Радоновые воды характеризуются широким диапазоном концентраций радона – от 185 до 12000 Бк/дм³ радона, и могут содержать до $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ г/дм}^3$ радия и $9,0 \cdot 10^{-6} \text{ г/дм}^3$ урана.

Железноводское месторождение углекислых минеральных вод расположено в северо-восточной части района КМВ, на склонах горы Железной. Более 90% минеральных вод Железноводска являются радиевыми. Максимальные концентрации ²²⁶Ra фиксируются в термальных водах источников Славяновский ($190 \cdot 10^{-12} \text{ г/дм}^3$), Смирновский №2 ($130 \cdot 10^{-12} \text{ г/дм}^3$), Семашко ($93 \cdot 10^{-12} \text{ г/дм}^3$). Содержание урана в большинстве вод незначительно $(0,55-7,0) \cdot 10^{-7} \text{ г/дм}^3$ и только в некоторых водопрооявлениях достигает $17 \cdot 10^{-7} \text{ г/дм}^3$. Существенным отличием термальных вод является повышенное содержание радона (до 55,5 – 207,2 Бк/дм³).

В соответствии с [5, 6] если при совместном присутствии в воде нескольких природных и техногенных радионуклидов выполняется условие:

$$\sum_i^N A_i / \text{УВ}_i \leq 1 \text{ УВ}_i \leq 1,$$

где A_i - удельная активность i-го радионуклида в воде, Бк/кг;

УВ_i - уровни вмешательства для i-го радионуклида, Бк/кг;

N - общее число определяемых радионуклидов в воде, то мероприятия по снижению радиоактивности питьевой воды не являются обязательными.

Если это условие не выполняется, но выполняется условие:

$$1 < \sum_i^N A_i / \sum_i^N B_i \leq 10,$$

то должны осуществляться мероприятия по снижению содержания радионуклидов в воде с учетом принципа оптимизации [5, 6].

Применительно к лечебно-столовым и лечебным водам КМВ использование принципа оптимизации основывается на их ограниченном потреблении и на не превышении квот от предельного годового поступления конкретных радионуклидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование радиологического состава минеральных вод региона КМВ происходит в результате геологической эволюции взаимодействия подземных вод с горными породами в разнообразных термобарических и геохимических условиях. При этом на отдельных месторождениях образуются воды с повышенными концентрациями таких природных радионуклидов как 226-радий, радон и др. Радоновые воды успешно применяются на Пятигорском курорте для лечения опорно-двигательного аппарата, кожных, гинекологических и других заболеваний. Радий-радоновые воды Железноводского месторождения используются для лечения мочеполовой системы, желудочно-кишечного тракта и других заболеваний.

Для большинства минеральных вод региона КМВ суммарная альфа-радиоактивность не превышает 0,2 Бк/кг или несколько выше этого значения. Превышение суммарной бета-активности отмечается только в минеральных водах Железноводского месторождения. Ос-

новной вклад в суммарную радиоактивность вносят изотопы радия.

Учитывая природные концентрации радионуклидов в минеральных водах региона КМВ и следуя нормам радиационной безопасности (не более 0,1 мЗв в год) необходимо ограничить потребление минеральных вод Железноводского курорта (Смирновская, Славяновская) не более 60 л в год, а «Нарзана» - 300 л в год. Эти условия соблюдаются при питьевом лечении на курортах курсами по 200-300 мл минеральной воды 3 раза в день, до 20-30 дней на курс, не более 2 курсов в год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахур А.Е. Радиоэкологическое состояние подземных вод Московского региона – Разведка и охрана недр, 9, 2011 – С. 10-14.
2. Гусаров И. И., Ляшенко С. И., Семенов Б. Н. и др. США: проблемы радонотерапии // Вопр. курортол. - 2003. - № 6. - С. 44-49.
3. Ляшенко С.И. Закономерности формирования радиоактивных вод района КМВ – Автореферат дис. к.г.-м.н., Пятигорск, 1986. -18 с.
4. Михайленко В.И., Ляшенко С.И., Потапов Е.Г. и др. Кавказские Минеральные Воды: К двухсотлетию 1903-2003 гг. – Пятигорск, изд-во Вестник Кавказа, 2003. – 400 с.
5. Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009. Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523-09.
6. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010)
7. Потапов Е.Г., Данилов С.Р., Ляшенко С.И. Современное состояние природных лечебных ресурсов особо охраняемого эколого-курортного региона Российской Федерации — Кавказских Минеральных Вод // Курортная медицина. - 2015. - №1. - С. 15-17.

Фтор в термальных водах и конденсатах кальдеры Узон, Камчатка

Савенко А.В., Савенко В.С., Николаева И.Ю.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

АННОТАЦИЯ: Изучено распределение фтора в термальных водах и конденсатах, отобранных в кальдере Узон на Камчатке. Показано, что основным источником фтора служат пемзовые туфы, которые располагаются на глубинах 200–300 м и взаимодействуют с проникающими туда метеорными водами при температуре ~250°C. Отношения концентраций фтора в конденсатах и водах находятся на примерно постоянном уровне для каждого из участков термальных полей и увеличиваются при pH <4, когда в водах появляются значительные количества недиссоциированных молекул HF⁰.

Fluorine in the thermal waters and condensates of the Uzon caldera, Kamchatka

Savenko A.V., Savenko V.S., Nikolayeva I.Yu.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

ABSTRACT: Distribution of fluorine in the thermal waters and condensates collected in the Uzon caldera in Kamchatka was studied. It was shown that pumice tuffs, which are located at depths of 200–300 m and interact with meteoric waters penetrating there at the temperature of ~250°C, are the main source of fluorine. Ratios of the fluorine concentrations in condensates and waters are approximately constant for each of the areas of thermal fields and increase at pH <4, when significant quantities of undissociated HF⁰ molecules appear in the waters.

ВВЕДЕНИЕ

Характерной чертой геохимии фтора служит его накопление в конечных продуктах магматической дифференциации и, особенно, в высокотемпературных флюидах, связанных с периодами активизации современной вулканической деятельности. По мере снижения температуры содержание фтора во флюидах, как правило, уменьшается, причем в области сосуществования парогазовой и водной фаз на его концентрацию может влиять кислотность флюидов, поскольку при pH ≤ 3 образование недиссоциированных молекул HF⁰ должно приводить к переходу фтора из водной фазы в парогазовую. Различия содержания фтора в термальных водах областей современного вулканизма обусловлены, главным образом, процессами взаимодействия вод и парогазовых флюидов с породами, изменениями термобарических условий и смешением с водами метеорного происхождения. Соотношение вкладов каждого из этих факторов для разных объектов и разных временных периодов может существенно различаться, и для выявления общих закономерностей геохимии фтора в термальных вулканических водах необходимо расширение имеющейся базы данных. В настоящей работе представлены результаты изучения распределения фтора в термальных источниках кальдеры Узон, Камчатка.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Гидротермальная система кальдеры Узон представлена четырьмя полями с аномально высокой температурой прогрева пород, находящимися на стадии кислотного выщелачивания. Пробы термальных вод и соответствующих конденсатов были отобраны в августе 2009 г. на трех участках Восточного термального поля, а также на Западном и Оранжевом полях кальдеры. Расположение мест отбора проб показано в монографии А.Ю. Бычкова [1] на рис. 1.4.

Во время отбора проб для химических анализов измеряли *in situ* температуру термальных источников, а также pH воды и конденсата с точностью ±0.01 pH. Содержание фтора определяли методом прямой потенциометрии с фторидным ионоселективным электродом по методике [4]. Калибровка включала нелинейный участок зависимости «ЭДС – lg[F]», соответствующий концентрациям <0.02 мг F/л. Погрешность измерений составляла ±3–4% при содержании фтора выше 0.02 мг/л и 10–20% – в диапазоне 0.02–0.002 мг F/л. Концентрации компонентов основного солевого состава (Na, K, Mg, Ca, Cl, SO₄) определяли методом капиллярного электрофореза [2], величину щелочности (≈HCO₃) – объемным титрованием [3]. Погрешность анализов не превышала ±3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений приведены в табл. 1, откуда видно, что содержание фтора изменяется в широком диапазоне: от 0.002 до 3.78 мг/л в термальных водах и от 0.005 до 0.20 мг/л в конденсатах. При этом средние концентрации фтора в конденсатах на разных участках самого обширного в кальдере Восточного термального поля отличаются не сильно (в 2 раза), тогда как расхождения в водах достигают 6 раз

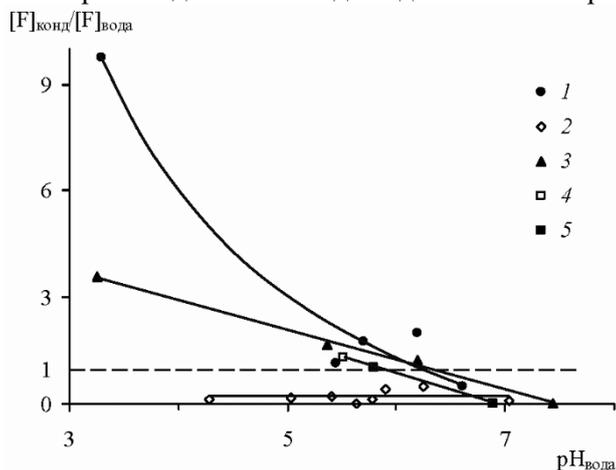


Рис. 1. Зависимость отношения концентраций фтора в конденсатах и водах кальдеры Узон от величины pH термальных вод

1 – Восточное термальное поле, I участок; 2 – то же, II участок; 3 – то же, III участок; 4 – Западное термальное поле; 5 – Оранжевое термальное поле

только при $pH < 4$, когда увеличивается содержание недиссоциированных молекул HF^0 (рис. 1).

Как отмечалось в [1], все разнообразие химического состава термальных вод кальдеры Узон определяется трансформацией вод хлоридно-натриевого типа, которые образуются за счет инфильтрации метеорных вод в толще пемзовых туфов на глубинах 200–300 м при температуре $\sim 250^\circ C$. Эти воды имеют максимальное мольное отношение $[Cl]/[SO_4] = 60$, которое снижается до 3 в пресных грунтовых водах, распространенных на данной территории. Концентрация фтора в термальных водах кальдеры Узон возрастает с увеличением отношения $[Cl]/[SO_4]$ (рис. 2), что свидетельствует о его мобилизации в толще пемзовых туфов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что основным источником фтора в водах термальных источников кальдеры Узон являются процессы взаимодействия инфильтрующихся метеорных вод с горячими ($\sim 250^\circ C$) пемзовыми туфами. Содержание фтора в водах и конденсатах различается не сильно. Повышен-

(табл. 2). Соответственно, наименьшее среднее отношение концентраций фтора в конденсатах и термальных водах характерно для участка II, где зафиксирована максимальная средняя концентрация фтора в водной фазе. В околонейтральной и слабокислой среде значения отношения концентраций фтора в конденсатах и водах находятся на примерно постоянном для каждого участка уровне и начинают ощутимо возрастать

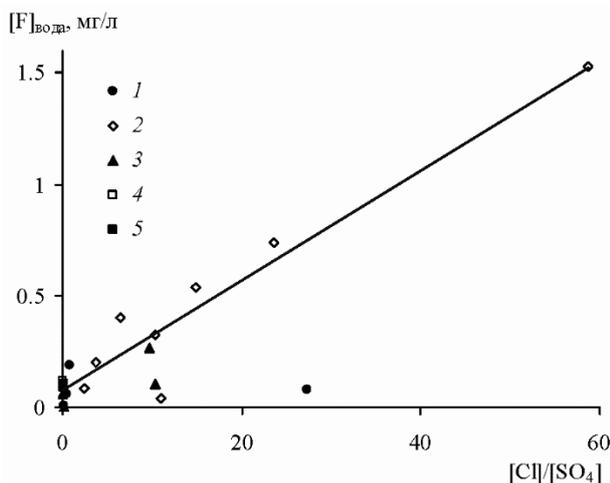


Рис. 2. Зависимость концентрации фтора от величины мольного отношения $[Cl]/[SO_4]$ в термальных водах кальдеры Узон

ные концентрации фтора в конденсатах связаны с присутствием в водах недиссоциированных молекул HF^0 .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-05-01133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бычков А.Ю. Геохимическая модель современного рудообразования в кальдере Узон (Камчатка). – М.: ГЕОС, 2009. – 124 с.
2. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ». – СПб.: Изд-во «Веда», 2006. – 212 с.
3. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1971. – 375 с.
4. Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 77 с.

Таблица 1. Температура, рН, минерализация (М, мг/л), минерализация (М, мг/л), содержание фтора и концентрации компонентов основного солевого состава ([i], мг/л) в термальных водах и конденсатах кальдеры Узон

| № пробы | Место отбора | T, °C | рН | M | [F] | [Cl] | [SO ₄] | [HCO ₃] | [Na] | [K] | [Mg] | [Ca] |
|-----------------|--|-------|------|------|-------|------|--------------------|---------------------|------|------|------|------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| Термальные воды | | | | | | | | | | | | |
| 1в | Восточное термальное поле, I участок | 87.5 | 3.29 | 874 | 0.005 | 31.4 | 592 | 0 | 29.7 | 13.3 | 6.93 | 21.0 |
| 5в | То же | 95.1 | 6.61 | 420 | 0.190 | 38.8 | 134 | 118 | 82.4 | 9.73 | 2.85 | 27.8 |
| 11в | « | 91.0 | 5.44 | 493 | 0.080 | 289 | 28.7 | 5.08 | 33.0 | 7.04 | 2.65 | 11.2 |
| 24в | « | 82.7 | 5.70 | 936 | 0.082 | 4.33 | 660 | 13.2 | 8.03 | 6.45 | 1.95 | 6.47 |
| 25в | « | 45.0 | 6.20 | 87.4 | 0.057 | 10.1 | 48.4 | 4.07 | 1.92 | 0.36 | 0.95 | 1.89 |
| 7в | Восточное термальное поле, II участок | 91.4 | 5.03 | 712 | 0.037 | 356 | 87.0 | 1.02 | 219 | 14.1 | 5.68 | 18.6 |
| 8в | То же | 63.0 | 5.63 | 3430 | 1.53 | 1970 | 90.7 | 10.2 | 1210 | 91.9 | 2.97 | 50.6 |
| 9в | « | 99.0 | 7.03 | 3300 | 0.737 | 1790 | 205 | 20.3 | 1130 | 89.5 | 5.86 | 56.6 |
| 12в | « | 78.3 | 5.78 | 3070 | 0.538 | 1590 | 290 | 5.08 | 1020 | 74.5 | 10.4 | 53.6 |
| 13в | « | 80.4 | 5.40 | 2100 | 0.199 | 784 | 580 | 0 | 472 | 37.1 | 2.99 | 14.0 |
| 15в | « | 93.8 | 6.25 | 2180 | 0.403 | 931 | 387 | 80.3 | 532 | 45.9 | 3.06 | 24.0 |
| 16в | « | 73.6 | 4.28 | 2430 | 0.082 | 759 | 839 | 0 | 482 | 42.2 | 6.42 | 51.7 |
| 17в | « | 78.5 | 5.91 | 1620 | 0.325 | 798 | 210 | 0 | 493 | 44.5 | 4.51 | 27.8 |
| 2в | Восточное термальное поле, III участок | 97.5 | 7.44 | 408 | 0.266 | 140 | 39.0 | 85.4 | 113 | 13.5 | 0.29 | 10.7 |
| 3в | То же | 97.6 | 5.37 | 2130 | 0.056 | 9.97 | 1520 | 9.15 | 51.7 | 11.3 | 17.2 | 29.3 |
| 4в | « | 97.0 | 3.26 | 1970 | 0.002 | 64.6 | 1350 | 0 | 117 | 8.87 | 51.8 | 93.4 |
| 10в | « | 88-97 | 6.19 | 375 | 0.102 | 176 | 46.0 | 28.5 | 29.2 | 5.51 | 1.27 | 16.3 |
| 20в | Западное термальное поле | 94.0 | 5.51 | 708 | 0.116 | 4.03 | 508 | 0 | 5.90 | 5.13 | 1.34 | 2.06 |
| 22в | Оранжевое термальное поле | 96.4 | 6.89 | 1780 | 3.78 | 918 | 128 | 45.8 | 605 | 43.5 | 2.35 | 29.2 |
| 23в | То же | 98.1 | 5.80 | 482 | 0.107 | 13.1 | 319 | 15.3 | 13.4 | 3.01 | 0.81 | 1.84 |
| Конденсаты | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|--|---|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1к | Восточное термальное поле, I участок | - | 6.09 | 132 | 0.046 | 12.9 | 48.3 | 36.6 | 0.41 | 0.59 | 3.44 | 0.22 |
| 5к | То же | - | 6.33 | 221 | 0.094 | 13.2 | 62.9 | 88.5 | 0.34 | 0.58 | 1.67 | 0.29 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 11к | « | - | 6.52 | 226 | 0.092 | 11.5 | 60.5 | 98.6 | 0.47 | 0.64 | 5.42 | 0.20 |
| 24к | « | - | 6.61 | 329 | 0.142 | 13.3 | 81.8 | 151 | 0.59 | 1.23 | 0.83 | 0.35 |
| 25к | « | - | 6.60 | 237 | 0.114 | 6.49 | 42.6 | 130 | 0.45 | 0.89 | 1.07 | 0.31 |
| 7к | Восточное термальное поле, II участок | - | 6.03 | 10.5 | 0.006 | 2.90 | 5.03 | 0 | 0.10 | 0.00 | 1.63 | 0.23 |
| 8к | То же | - | 6.18 | 42.4 | 0.012 | 8.17 | 20.6 | 2.03 | 0.12 | 0.20 | 2.31 | 0.19 |
| 9к | « | - | 6.61 | 110 | 0.063 | 6.97 | 23.5 | 51.9 | 0.41 | 0.46 | 1.55 | 0.22 |
| 12к | « | - | 6.67 | 146 | 0.075 | 8.76 | 39.5 | 62.0 | 0.31 | 0.42 | 4.44 | 0.18 |
| 13к | « | - | 5.92 | 140 | 0.037 | 13.9 | 58.5 | 30.5 | 0.29 | 0.47 | 3.37 | 0.20 |
| 15к | « | - | 6.82 | 461 | 0.202 | 13.6 | 83.2 | 253 | 1.07 | 1.89 | 6.22 | 0.36 |
| 16к | « | - | 5.94 | 49.3 | 0.009 | 14.2 | 21.1 | 0.31 | 0.21 | 0.34 | 3.73 | 0.15 |
| 17к | « | - | 6.65 | 339 | 0.126 | 13.0 | 78.8 | 164 | 0.74 | 1.13 | 2.61 | 0.25 |
| 2к | Восточное термальное поле, III участок | - | 6.44 | 73.4 | 0.005 | 3.92 | 29.2 | 22.4 | 0.35 | 0.47 | 4.20 | 0.31 |
| 3к | То же | - | 6.51 | 154 | 0.095 | 8.42 | 33.1 | 74.2 | 0.33 | 0.56 | 1.74 | 0.18 |
| 4к | « | - | 5.00 | 8.44 | 0.007 | 3.23 | 3.10 | 0 | 0.04 | 0.00 | 1.49 | 0.18 |
| 10к | « | - | 6.79 | 261 | 0.125 | 10.9 | 73.7 | 111 | 0.44 | 0.97 | 1.61 | 0.29 |
| 20к | Западное термальное поле | - | 6.53 | 323 | 0.151 | 11.6 | 54.7 | 178 | 0.67 | 1.13 | 2.14 | 0.23 |
| 22к | Оранжевое термальное поле | - | 6.12 | 56.4 | 0.013 | 8.48 | 25.4 | 7.12 | 0.29 | 0.33 | 1.69 | 0.21 |
| 23к | То же | - | 6.15 | 189 | 0.110 | 8.21 | 38.2 | 95.6 | 0.39 | 0.84 | 1.23 | 0.26 |

Таблица 2. Среднее содержание (диапазон концентрации) фтора (мг/л) в термальных водах и конденсатах на разных участках Восточного термального поля, а также средние величины (диапазон значений) отношения концентраций фтора в конденсатах и водах

| Объект | I участок | | II участок | | III участок | |
|----------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| | 0.083 (0.005-0.19) | 0.098 (0.046-0.14) | 0.48 (0.037-1.53) | 0.066 (0.006-0.20) | 0.11 (0.002-0.27) | 0.058 (0.005-0.12) |
| Термальные воды | | | | | | |
| Конденсаты | 3.0 (0.49-9.8) | | 0.20 (0.01-0.50) | | 1.6 (0.02-3.6) | |
| Отношение «конденсат/вода» | | | | | | |

Новые данные о газовом составе и геотермии минеральных вод Киргизии

Челноков Г.А., Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С.

Геологический институт Российской академии наук, 119017, Москва, Пыжевский пер. 7

Брагин И.В.

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, 690022, г. Владивосток, Проспект 100-летия 159

Харитоновна Н.А.

Московский государственный университет им. Ломоносова, 119991, г. Москва, Ленинские горы.

Абдуллаев А.У.

Институт сейсмологии, 050060, Казахстан, Алма-Ата, Аль-Фараби, 75А

АННОТАЦИЯ. Двадцать три проявления термальных и холодных минеральных вод (источников, скважин и колодцев), локализованных в пределах Тянь-Шаня (территория Киргизии) было опробовано в августе 2019 г. С учетом данных о составе сопутствующих газов, и с применением Na/K и силикатного геотермометров оценены глубинные температуры формирования солевого состава вод. Проведено сравнительное исследование геохимических особенностей углекислых и азотных термоминеральных вод, показаны различия в генезисе водной и газовой составляющей изученных флюидов. Установлено, что состав вод формируется в результате взаимодействия воды с породами коллекторов под влиянием региональных температурных особенностей (геотермический градиент), без связи с высокотемпературными источниками. На примере широкого круга источников обсуждаются методы применения геотермометров для оценки глубинных температур.

New data on gas composition and geothermometry of mineral waters of Kyrgyzstan

Chelnokov G.A., Lavrushin V.Yu., Aidarkozhina A.S.

Geological institute Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane 7, bld. 1. Moscow 119017, geowater@mail.ru

Bragin I.V.

Far East Geological Institute FEB RAS, Prospect 100-letya 159, 690022, bragin_ivan@mail.ru

Kharitonova N.A.

Lomonosov Moscow State University, GSP-1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, tchenat@mail.ru

Abdullaev A.U.

Institute of Seismology, Al-Farabi, 75A, Almaty, Kazakhstan, 050060, u.abdullaev@mail.ru

ABSTRACT. Twenty three geothermal manifestations and mineral springs were sampled during the august of 2019. The area of the investigation is located within the northern Tien Shan orogenic belt: the Terskei Ridge in the south, the Kungei Ridge in the north. Studied thermal waters are characterized by discharge temperature from 20 to 51,5°C, and TDS vary from 0.4 to 14.9 g/l. The main associated gases are nitrogen (13 samples) and CO₂ (10 samples). Based on water chemistry, composition of associated gases and assuming that thermal waters are equilibrated with Na-K-Mg-phases of the host rock, temperatures of geothermal reservoir were calculated.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования термоминеральных источников Киргизии, приуроченных к одной из крупнейших внутриконтинентальных горных цепей - Тянь-Шань, активно проводились с середины до конца 20 века. Тогда с целью изучения геологического строения было пробурено большое количество скважин, некоторые достигали глубин более 4 км [1, 5]. Многие скважины на глубинах от 800 до 1600 м вскрывали термальные воды. Было установлено, что значения регионального температурного градиента в пределах Киргизии варьируется от 24 до 68°C/км [5].

Позднее скважины использовались для сейсмических прогнозов, а некоторые отошли курортам и используются для бальнеолечения.

Целью наших исследований являлось проведение сравнительных исследований геохимиче-

ских особенностей углекислых и азотных термоминеральных вод, с целью установления сходств и различий в генезисе водной и газовой составляющей изученных флюидов. А также, на примере этих типов термальных вод, обсудить возможности применения геотермометров для оценки глубинных температур.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе рассматривается двадцать три проявления холодных и термальных минеральных вод (источников, скважин и колодцев), локализованных на территории Киргизии, которые были опробованы в августе 2019 г.

Лабораторные анализы выполнялись с использованием широкого круга аналитических методов. Основные катионы и анионы определялись методом жидкостной ионной хроматографии (HPLC-10AVp, SHIMADZU), а микро и рассе-

янные элементы анализировались с использованием плазменно-оптической эмиссионной спектроскопии (ICP-AES, Plasmaquant-110) и индуктивной плазменной масс-спектропии (ICP-MS, Agilent 7500c). Водные пробы были проанализированы на макро- и микроэлементы в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН. Основные катионы и анионы определялись методом жидкостной ионной хроматографии (HPLC-10AVp, SHIMADZU), микроэлементы определены методом индуктивно связанной плазмы (ICP-MS Agilent 7500 и 7500c). Состав свободного газа исследовался на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 в ГИН РАН.

Для оценок глубинных температур, при которых происходит формирование термальных вод, применены ионно-солевые геотермометры, принцип которых основан на равновесии химических элементов, содержащихся в воде с водовмещающими породами [4].

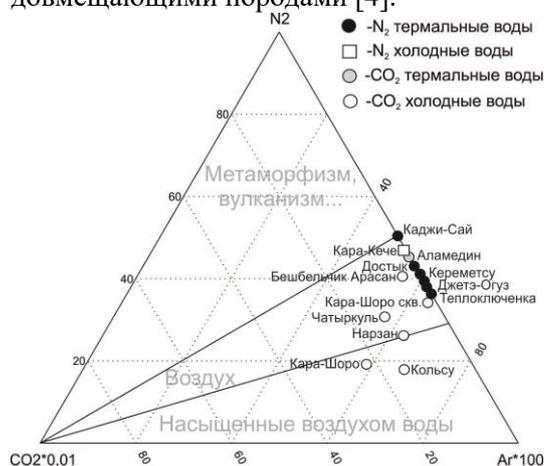


Рис. 1. Соотношения компонентов газов в изученных минеральных водах по [4]

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследованные термальные воды характеризуются температурами от 20 до 51,5 °С и минерализацией от 0,4 to 14,9 г/л. Анализ газов показал, что в газовом составе 13 источников преобладает азот, а в 10 - углекислый газ.

Генетическая диаграмма газов $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ показывает (рис. 2), что доминирование CO_2 в газовом составе не является маркером процессов связанных с метаморфизмом или вулканизмом. На диаграмме видно, что азотные воды, вскрытые скважиной на курорте Каджи-Сай (юг оз. Иссыкуль) имеют наиболее характерные для подобных глубинных процессов соотношения газов. Эти же воды обладают и максимальной температурой 51,5°С, среди всех изученных. Наиболее близкие к ним углекислые воды, вскрываются скважиной глубиной 1,5 км, на курорте Аламедин, близ Бишкека и имеют температуру 45°С.

В отличие от азотных терм, соотношения газов в углекислых водах юго-западного Тянь-Шаня, имеют черты характерные для вод насыщенных воздухом. Очевидно, что холодные (7-14°С) углекислые воды источников Кольсу, Нарзан и Кара-Шоро, представлены водами неглубокого залегания, в которые поступает глубинный углекислый газ и смешивается с газами атмосферы.

Для установления корректности использования Na-K-геотермометров при оценке температур глубинных резервуаров, была применена диаграмма Гиггенбаха (рис. 2) [4]. Холодные минеральные воды располагаются в области так называемых “не зрелых вод”, другими словами, вод, не достигших равновесия с вмещающими породами. Для таких вод расчеты температур с помощью геотермометров будут некорректны. Большинство термальных вод, располагаются на границе вод равновесных с породами (рис. 2).

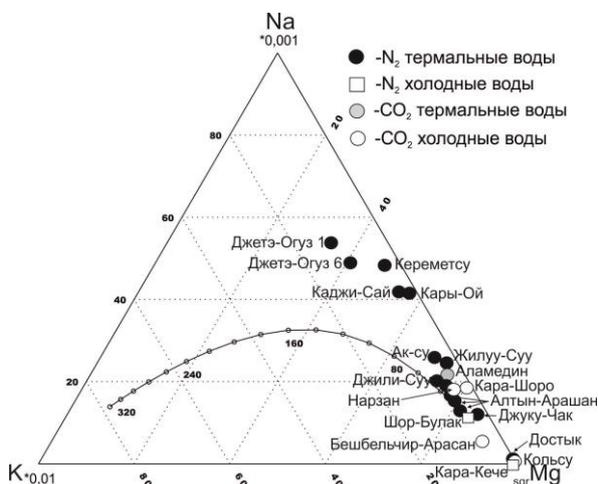


Рис. 2. Диаграмма относительных концентраций Na, K, и Mg для изученных минеральных вод по [4]

Анализ катионных и газовых диаграмм позволяет наглядно проследить различия в генезисе водной и газовой составляющей флюидов. На примере холодного азотного источника Кара-Кече хорошо видно, что несмотря на глубинный генезис газового состава (рис. 1), его воды имеют приповерхностное происхождение (рис. 2). В тоже время, большинство изученных флюидов отражают совместные условия формирования: Кольсу - приповерхностные условия для вод и газов, Каджи-Сай - глубинные условия вод и газов и т.д.

Исходя из того, что термальные воды имеют невысокие дебиты и температуру меньше 100°С, для оценки температур были применены: кремниевый

$$t^{\circ}\text{C} = -42,2 + 0,28831\text{SiO}_2 - 3,6686 \cdot 10^{-4} \cdot \text{SiO}_2^2 + 3,1665 \cdot 10^{-7} \cdot \text{SiO}_2^3 + 77,034 + \text{LogSiO}_2 \quad [3]$$

и катионный (Na-K) геотермометр:

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{1390}{1,75 + \log\left(\frac{\text{Na}}{\text{K}}\right)} - 273,15 \quad [4].$$

Рассчитанные температуры по Na/K-геотермометру показывают температурный интервал до 50-190°C, а значения температур по SiO₂-геотермометру, в большинстве своем ниже (30-110°C). Разброс в оценках температур, вызван различными условиями. Так например, оценки температур по пробам воды из скважин глубиной 1,5 км, месторождений Аламедин или Каджи-Сай, будут отличаться от проб природных источников Джилису или Алтын-Арашан, т.к. в приповерхностных условиях, за счет влияния грунтовых вод может происходить нарушение катионных отношений. В свою очередь, осаждение кремнезема и его модификаций из раствора, в процессе быстрого подъема гидротерм к поверхности, в условиях скважин, также вероятно. Корреляция значений полученных по Na/K и кварцевому геотермометрам позволяет найти "золотую середину" в оценках температурных интервалов. На рис. 3 показаны полученные результаты. Наилучшая корреляция прослеживается в интервале температур 40-105°C, следовательно, этот диапазон температур можно считать наиболее вероятным. Вдоль линии 1:1 располагаются пробы отобранные из глубоких скважин, что подтверждает их равновесие с водовмещающими породами на глубине и отсутствие влияния внешних процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термоминеральные воды и сопутствующие газы северного и юго-западного Тянь-Шаня, формируются в результате взаимодействия воды с породами коллекторов под влиянием региональных температурных особенностей (геотермический градиент), без связи с высокотемпературными эндогенными источниками. Присутствие CO₂ в газовом составе исследованных вод не является маркером процессов связанных с метаморфизмом или вулканизмом. Можно выделить два проявления, которые характеризуются составом газов указывающим на глубинные геологические процессы. Это азотные воды вскрытые скважиной на курорте Каджи-Сай и углекислые воды вскрытые скважиной на курорте Аламедин.

Наиболее достоверные оценки глубинных температур могут быть получены для термальных вод выводимых глубокими скважинами. Так как в этом случае солевой состав воды, как правило, находится вблизи линии равновесия с породобразующими минералами. Иная ситуа-

ция наблюдается с природными углекислыми и азотными источниками, воды которые из-за небольших глубин циркуляции и/или высоких скоростей водообмена не успевают уравновеситься с вмещающими породами.

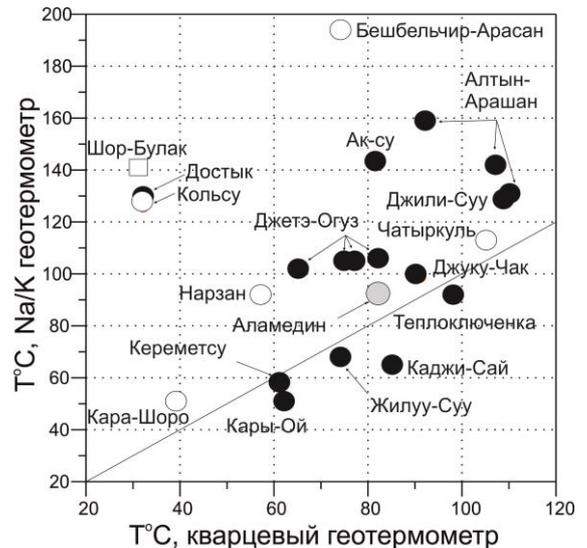


Рис. 3 Корреляция расчетных температур по различным геотермометрам

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 18-17-00245.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матыченков В.Е., Иманкулов Б. Минеральные воды Киргизии. - Фрунзе: Илим, 1987. 235 с.
2. Chelnokov G. A. Bragin I. V., Kharitonova N.A. Geochemistry of mineral waters and associated gases of the Sakhalin Island (Far East of Russia) // Journal of Hydrology, 2018. 559, 942-953.
3. Fournier, R.O., 1979: A revised equation for Na-K geothermometer. Geoth. Res. Council, Trans., 3, 221-224.
4. Giggenbach, W. F. (1988), Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. Geochim. Comochim. (Acta 52), p. 2749-2765
5. Klerkx, J., & Imanackunov, B. (Eds.). (2002). Lake Issyk-Kul: Its Natural Environment. doi:10.1007/978-94-010-0491-6
6. Lavrushin, V.Y., Israfilov, Y.G., Polyak, B.G., Pokrovsky B.G., Bujakaite, M.I., Kamensky, I.L. Conditions of the formation of thermomineral waters in the Talysh fold zone of the Lesser Caucasus (Azerbaijan) based on isotope-geochemical data (³He/⁴He, δ¹³C CO₂, δ¹³C CH₄, δ¹⁵N N₂, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, δD H₂O, and δ¹⁸O H₂O) // Lithology and Mineral Resources, 2018. № 1. С. 58-82. DOI: 10.1134/S0024490217060050

Геологические условия формирования и особенности состава гидротерм Икатского хребта

Чернявский М.К., Плюснин А.М., Украинцев А.В.

*Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, г. Улан-Удэ, Россия,
e-mail: mitchell1977@mail.ru*

Аннотация: Рассмотрены геологические условия формирования азотных термальных источников в пределах Икатского хребта. Выходы источников находятся как в бортах Баргузинской впадины, так и в центральной части хребта. Наличие кембрийских карбонатных образований является основной особенностью пород Икатского хребта. Воды источников прошли максимально длительный путь контакта с горными породами среди других источников Баргузинского Прибайкалья. Показаны особенности химического состава вод источников.

Formation conditions and compositional features of the hydrotherms of the Ikat Range

Chernyavskii M.K., Plyusnin A.M., Ukraintsev A.V.

*Geological Institute of the Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia,
e-mail: mitchell1977@mail.ru*

ABSTRACT: The geological conditions of the formation of nitrogen thermal springs within the Ikat Range are considered. The outlets of springs are located both on the sides of the Barguzin Depression and in the central part of the ridge. The presence of Cambrian carbonate formations is the main feature of the rocks of the Ikat Range. The waters of the springs have passed the longest contact path with the rocks among other sources of the Barguzin Baikal region. The features of the chemical composition of sources' water are shown.

ВВЕДЕНИЕ

Икатский хребет представляет собой крупную орографическую единицу общей протяженностью свыше 350 км. Он ограничивает Баргузинскую впадину с юго-востока. Территория Икатского хребта относится к Байкальской гидроминеральной области. Участок входит в Байкало-Витимскую гидрогеологическую складчатую провинцию и Байкальскую подпровинцию, Икатско-Муйский гидрогеологический массив. В пределах гидрогеологических массивов формируются разнообразные по составу, температуре и минерализации воды. Питание этих вод осуществляется за счет атмосферных осадков и в значительной степени благодаря конденсации водяных паров в крупнообломочной коре выветривания. Химический состав вод преимущественно гидрокарбонатный, сульфатный и натриевый. В источниках Икатского хребта содержание сульфата выше, чем в источниках Баргузинского хребта.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В полевые сезоны 2001–2016 гг. проведены маршрутные обследования района с взятием проб воды, газа и ила из источников. Отбор проб воды на макро- и микроэлементный анализ осуществлялся в соответствии с ГОСТами 31861-2012, 31862-2012 на Гаргинском, Инском, Алгинском, Уринском и Сеюйском – в естественных выходах; на Гусихинском – в са-

моизливающейся скважине. При отборе проб в месте выхода проводились измерения pH и температуры. Пробы газа в источниках получены методом вытеснения воды в одном из естественных выходов. Анализ газа сделан хроматографическим методом в лаборатории ООО НПФ «Сибэксервис» (г. Иркутск). Содержание радона определено с предварительным его концентрированием из восьми литров воды на угольном модуле по гамма-активности его дочернего элемента Bi-214. Предел обнаружения радона около 1 Бк/л [4]. Макрокомпонентный состав воды устанавливался по общепринятым методикам определения массовых концентраций ионов в природных водах, включенным в реестр природоохранных нормативных документов федерального уровня в лаборатории гидрогеологии и геоэкологии ФГБУН ГИН СО РАН. Катионы (Ca, Mg, Na, K) - методами атомной абсорбции, F и SiO₂ – колориметрическим, HCO₃, CO₃, Cl – титриметрическим, SO₄ – турбидиметрическим методом. Микрокомпонентный состав – методом многокомпонентного ISP MS анализа с помощью прибора Element XR (Finnigan MAT) в лаборатории инструментальных методов анализа в 2015г. микрокомпонентный состав Икатского источника был определен в 2002г. методом ISP MS анализа в Институте геохимии (г.Иркутск).

Цель данной работы – выявление особенностей гидротерм Икатского хребта, объяснение с гео-

логической точки зрения расположения мест их разгрузки, интерпретация особенностей химического состава воды.

Объектами исследований являются азотные термальные источники, разгружающиеся в пределах Икатского хребта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Геологической особенностью пород, слагающих Икатский хребет, является наличие кембрийских карбонатных отложений, сформировавшихся в морских условиях. Формирование пород происходило в условиях задугового морского бассейна [1]. Основными вмещающими породами являются граниты и гранито-гнейсы протерозоя и палеозоя. При этом ряд источников, точнее условия формирования химического состава воды, подвержен влиянию других крупных геологических объектов (Икатская свита, Давыкшинская свита, Гаргинский метаморфический комплекс).

Икатская свита (влияние которой испытывает Гаргинский источник) выделяется в Икатском хребте в бассейне Иката-Гаргинского, где данные отложения широко развиты и наиболее детально изучены в связи с проведением поисково-разведочных работ на марганец. Она залегает согласно на карбонатных породах давыкшинской свиты и распространена в Икатской подзоне Баргузино-Ципиканской СФЗ, по рекам Гарга, Пугловая, Икат Витимканский, Нерунда, Каратала. Свита сложена углеродистыми, кремнистыми, филлитовидными и известковистыми, местами марганценосными, сланцами с прослоями известняков и доломитов. Для отложений свиты в целом характерно чередование терригенных (первично мергелистых, глинистых и кремнистых) и карбонатных слоев. Мощность отложений икатской свиты составляет 1500-1700 м.

Отложения икатской свиты обычно тесно связаны с карбонатными породами давыкшинской свиты. В Икатском хребте и междуречье Витима-Витимкана они образуют совместно с ними крупные синклинальные структуры. Возраст свиты, согласно СЛ Геолкарты-1000/3 принимается ранне-среднекембрийским.

Давыкшинская свита существенно карбонатная, в ее составе преобладают мраморизованные известняки, доломиты и их переходные разновидности, отмечаются также карбонатные конгломераты и конглобрекчии. Мощность свиты около 3000 м.

Карбонатные отложения слагают на территории крупное Икатское поле, протягивающееся от левобережья Витимкана до бассейна Гарги и представленное разрозненными ксенолитами, сохранившимися среди палеозойских гранитов.

Контакт карбонатных пород с кислыми вулканитами и метапесчаниками суванихинской свиты осложнен разломом, вследствие чего известняки имеют местами обратное падение.

В качестве самостоятельного геологического образования среднепалеозойского возраста выделяется гаргинский метаморфический комплекс (mPZ_{2gr}). Он распространен в районе Икатского хребта на междуречье Гарги и Иката. Ранее эти образования выделялись как гаргинская серия раннего протерозоя. Гаргинский комплекс в верховье р. Гарги слагает гнейсогранитный купол овальной формы, вытянутый в северо-восточном направлении. Он сложен мелко-среднезернистыми биотитовыми гнейсогранитами с многочисленными ксенолитами биотитовых, биотит-роговообманковых гнейсов, мигматитов и кристаллосланцев. Отмечаются также горизонты мраморизованных доломитов и известняков.

Разгрузка гидротерм, в основном, происходит в пределах магматических и метаморфических пород кислого и среднего состава. Они представлены протерозойскими (баргузинский комплекс) и палеозойскими (витимканский комплекс) интрузивными породами. Баргузинский комплекс гранитоидов делится на две фазы. К первой относятся крупно- и среднезернистые порфириовидные, нередко гнейсовидные, биотитовые, биотит-роговообманковые, роговообманковые граниты, граносиениты, гранодиориты, сиениты, диориты. Вторая фаза представлена средне- и мелкозернистыми массивными и гнейсовидными, иногда порфириовидными биотитовыми гранитами.

Широкое распространение имеет и витимканский комплекс. Он также расчленен на две фазы. Из них наибольшим развитием пользуются гранитоиды первой фазы, представленные крупно- и среднезернистыми, нередко порфириовидными биотитовыми, биотит-роговообманковыми, роговообманковыми гранитами, граносиенитами, сиенитами, гранодиоритами и диоритами. Вторая фаза состоит из средне- и мелкозернистых лейкократовых гранитов с биотитами, реже граносиенитами, сиенитами, гранитпорфирами и др. Встречаются гранитоидные разности архейского, протерозойского, палеозойского и мезо-кайнозойского этапов развития. Это гнейсограниты, граниты, сиениты, диориты. Разности основного состава представлены габбровыми массивами, чаще всего выходящими на дневную поверхность в виде небольших штокообразных тел [4].

Источники термальных трещинно-жильных вод на этой территории располагаются как на границе впадины, так и во внутренней части Икат-

ского хребта. Места выходов связаны с узлами пересечения разломов нескольких направлений. Как показали предыдущие исследования [7] открыты для проникновения воды с поверхности и разгрузки термальных вод разломы сбросового типа, расположенные в кристаллическом обрамлении впадины. Вследствие подвижек блоков эти разрывные нарушения не кальматируются рыхлыми продуктами выветривания и выпадающими из термального раствора кремнистыми и карбонатными соединениями, они остаются открытыми и проницаемыми для воды и газа. В верхних частях гидрогеологического массива с такими разломами связаны области питания гидротермальных систем, в нижних частях массивов происходит разгрузка трещинно-жильных термальных вод. Состав воды термальных источников формируется в

результате выщелачивания химических компонентов в условиях повышенных температур из вмещающих пород. Из-за более длительного контакта нагретой воды с горными породами, по сравнению с источниками Баргузинского хребта, гидротермы Икатского хребта более минерализованны.

В пределах Икатского хребта, источники термальных вод характеризуются более длительной историей формирования химического состава, чем источники Баргузинского хребта, здесь наблюдается наиболее глубокое взаимодействие в системе вода-порода [3]. Гидротермы, приуроченные к Икатскому хребту и берегу оз. Байкал прошли более длинный путь эволюции химического состава, чем гидротермы Баргузинского хребта [6].

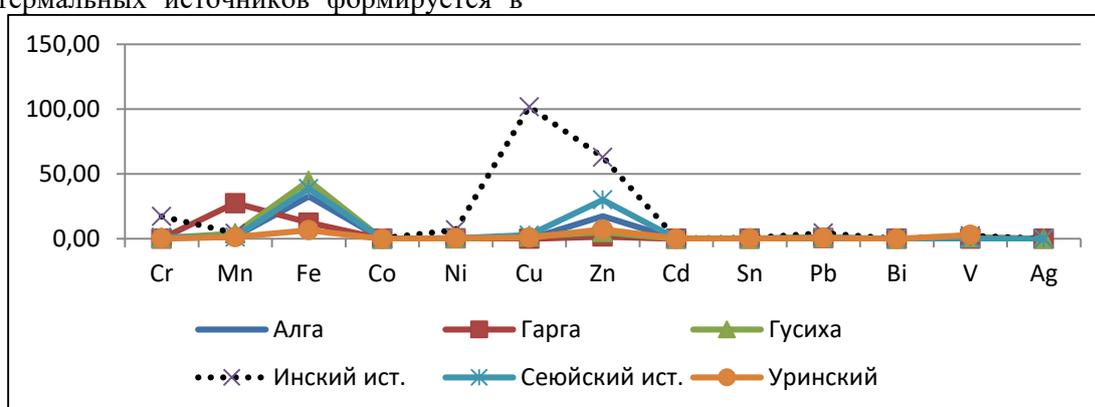


Рис. 1. Содержание тяжелых металлов.

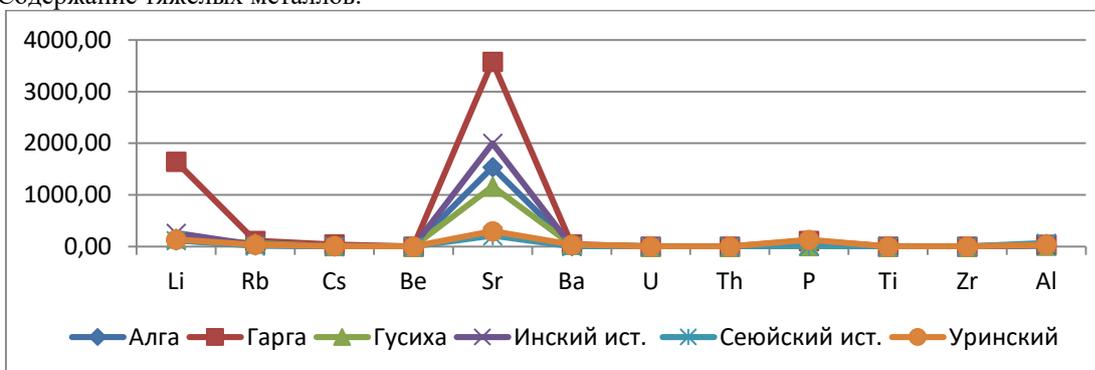


Рис. 2. Содержание редких металлов и неметаллов

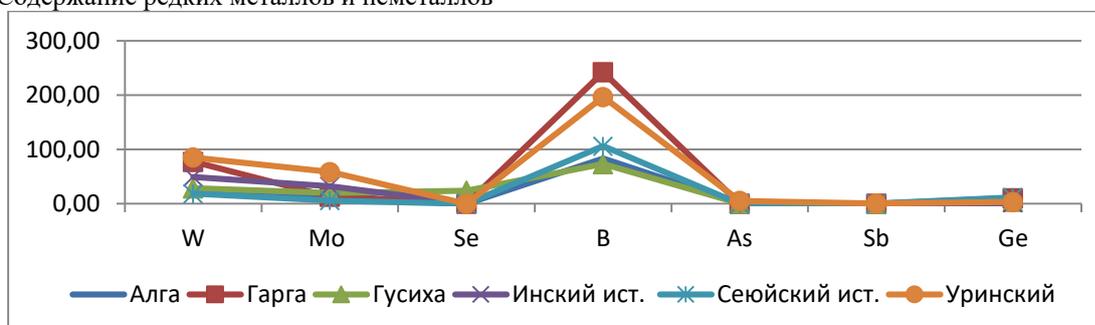


Рис. 3. Содержание анионогенных элементов

Методом ICP-MS установлено накопление типичных для терм микроэлементов – Li, B, Ge, Mo, W, а так же Zn, Rb, Cs, Sr, Ba, Al. Они ве-

роятнее всего связаны с геохимическими особенностями вмещающих пород, в которых формируются гидротермы. Определяющее вли-

яние на их концентрирование в растворе оказывает время взаимодействия воды с горной породой и геохимический облик вмещающих пород.

В группе тяжелых металлов (рис.1) на Инском источнике установлено абсолютное преобладание по хрому, цинку, меди, свинцу и ванадию, на Гаргинском источнике преобладание по марганцу. Во всех источниках повышенное содержание по цинку и железу.

В группе редких металлов и неметаллов (рис.2) повышенное содержание по литию и стронцию, с максимальными концентрациями в Гаргинском источнике. В Уринском источнике по фосфору.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пределах Икатского хребта, как во внутренней части, так и на границе с Баргузинской котловиной, под воздействием тектонических процессов сформировались термальные источники своеобразного химического состава, отличного от состава источников Баргузинского хребта. Воды источников имеют инфильтрационное происхождение. Под воздействием высокой температуры, давления, состава вмещающих горных пород, их длительного контакта с водой в процессе движения по пологозалегающим разломам в условиях замедленного водообмена произошло формирование их современного химического состава. Именно кембрийские карбонатные отложения во многом оказали влияние на современный химический состав источников.

В группе аниогенных элементов (рис.3) повышенное содержание в Гаргинском и Уринском источниках по бору и вольфраму.

По насыщенности радоном азотные термальные источники являются слаборадиоактивными – концентрация радона не превышает 90-100 эман. Хотя в некоторых источниках наблюдается повышенная радиоактивность, что возможно связано с их приуроченностью к разломам докайнозойского заложения, подновившимся в современную эпоху, так как обогащение вод радоном связано не с повышенной эманулирующей способностью пород, а с наличием вторичного обогащения пород радием путем его сорбции на гипергенных минералах [2]. В таблице 1 приведены измеренные нами концентрации радона в термах.

Таблица 1. Содержание радона в гидротермах

| Название источника | радон, эман |
|--------------------|-------------|
| Гусихинский | 2,8 |
| Алгинский | 60,6 |
| Инский | 0,4 |
| Гаргинский | 19,1 |
| Сеюйский | 2,9 |

Наиболее высокие концентрации микроэлементов характерны для трещинно-жилльных термальных вод, формирующихся в пределах Икатского хребта.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту IX.137.1.4. № гос. рег. АААА-А17-117021310076-3, частично по проекту РФФИ № 18-45-030003\18.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Беличенко и др., 2006 / Беличенко В.Г., Гелетий Н.К., Бараш И.Г. Баргузинский микроконтинент (Байкальская горная область): к проблеме выделения // Геология и геофизика, 2006, т.47 (10), с.1049-1059
- Борисенко И.М., Замана Л.В. Минеральные воды Бурятской АССР. – Улан-Удэ: Бурятское кн. изд-во, 1978. - 164с.
- Водные системы Баргузинской котловины / Б.Б. Намсараев, В.В. Хахинов, Е.Ж. Гармаев, Д.Д. Бархутова, З.Б. Намсараев, А.М. Плюснин. – Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2007. – 154 с.
- Плюснин А. М., Замана Л. В., Шварцев С. Л., Токаренко О. Г., Чернявский М. К. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54, № 5. – С. 647–664.
- Перевалов А. В., Астахов Н. Е., Цыденов А. Б. Измерение радона при радиоэкологических исследованиях // Материалы Междунар. конф. «Город: прошлое, настоящее, будущее». – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 1998. – С. 43–45.6.
- Чернявский М.К. «Геоэкологические особенности термальных источников Баргузинского Прибайкалья и использование их в бальнеологических целях» Автореф. на соискание ученой степени кандидата геогр. наук / Улан-Удэ, Изд-во БНЦ СО РАН, 2006.-24с.
- Чернявский М.К., Плюснин А.М., Дорошкевич С.Г., Будаев Р.Ц. Рекреационно-бальнеологические особенности северо-восточной части Баргузинской котловины // География и природные ресурсы, 2018, № 2. С. 63-72

Распределение содержаний микро- и макрокомпонентов в природных водах для различных типов водопунктов района оз. Байкал

Яковлев Д.В., Петров В.В., Хабарова А.А.

ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского», Санкт-Петербург, Россия, E-mail: dmitryakovlev@mail.ru

АННОТАЦИЯ: На основании ICP-MS анализа 672 проб воды получены распределения отражающие усредненный профиль распространенности 31 химического элемента в различных типах водопунктов района оз. Байкал.

Containing distribution of micro- and macrocomponents in natural waters for various types of waterpoints in the lake Baikal region

Yakovlev D.V., Petrov V.V., Khabarova A.A.

FGBU «A. P. Karpinsky Russian geological research institute», Saint Petersburg, Russia, E-mail: dmitryakovlev@mail.ru

ABSTRACT: Based on the ICP-MS analysis of 672 water samples, distributions reflecting the average containing distribution profile of 31 chemical elements in various types of waterpoints in the lake Baikal region were obtained.

ВВЕДЕНИЕ

В период с 2015 по 2019 гг. ФГБУ «ВСЕГЕИ» выполнялось гидрогеохимическое опробование различных водопунктов в рамках реализации мероприятия «Геологическое изучение опасных процессов, связанных с миграцией углеводородов в центральной экологической зоне Байкальской природной территории (ЦЭЗ БПТ)» ФЦП «Охрана озера Байкал и социально-экономическое развитие БПТ на 2012-2020 годы». По результатам работ изучен микрокомпонентный состав в 672 пробах воды, отобранных в сухопутной и субаквальной частях ЦЭЗ БПТ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для химико-аналитических исследований пробы воды отбирались в пластиковые сосуды объемом 100 мл. Перед набором пробы сосуды три раза промывались водой с точки отбора. Подкисленные 1-2 каплями раствора HNO_3 (о.х.ч.) пробы консервировались пластиковой крышкой и передавались в лабораторию в среднем через 1 месяц с даты отбора. Микрокомпонентный анализ выполнен для 672 проб воды, из которых (рис. 1):

- 87 проб приповерхностных вод отобрано в прибрежной акватории оз. Байкал;
- 10 получено в результате разложения газовых гидратов грязевых вулканов К-12, Ворота, Санкт-Петербург, Маленький, Кедровый и сипов Академический, Тонкий;
- 204 придонные воды оз. Байкал;
- 111 проб воды отобрано в поверхностных береговых водопунктах (озера, реки, ручьи, запрушки);

- 171 проба воды подземных холодных вод из береговых водопунктов (скважины питьевого и хозяйственного назначения, колодцы, родники);
- 89 проб подземных термальных вод береговых водопунктов из 20 различных термальных источников.

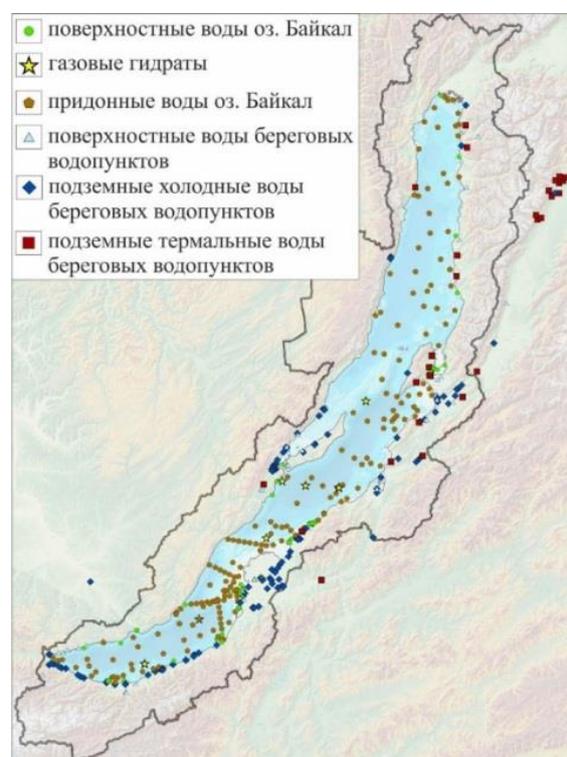


Рис. 1. Расположение водопунктов

| A | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|---------|--------|---------|----------|----------|---------|----------|-----------|----------|---------|---------|---------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|
| Li | Be | B | Na | Mg | Al | Si | K | Ca | V | Mn | Fe | Ce | Ni | Cu | Zn | As | Rb | Sr | Y | Mo | Ag | Cd | Te | Ba | La | Hf | W | Pb | Bi | U | | |
| Xmin | 1.65 | 0.0011 | 1.45 | 1840 | 1740 | 1530 | 3690 | 28100 | 0.14 | 0.087 | 1.04 | 0.0052 | 0.041 | 0.065 | 0.067 | 0.11 | 0.45 | 68.8 | 0.0064 | 0.013 | 0.11 | 0.001 | 0.029 | 0.033 | 23.4 | 0.22 | 0.02 | 0.092 | 1.41 | 1 | 0.76 | |
| Xmax | 4.29 | 0.052 | 11.7 | 6710 | 6560 | 97.4 | 7140 | 1530 | 3690 | 28100 | 0.14 | 0.087 | 1.04 | 0.065 | 0.067 | 0.11 | 0.45 | 68.8 | 0.0064 | 0.013 | 0.11 | 0.001 | 0.029 | 0.033 | 23.4 | 0.22 | 0.02 | 0.092 | 1.41 | 1 | 0.76 | |
| Xave | 2.76 | 0.019 | 3.69 | 4085.4 | 3734.13 | 23.86 | 1706.17 | 1138.41 | 16221.32 | 0.465 | 4.656 | 86.12 | 0.052 | 0.324 | 0.901 | 3.654 | 0.46 | 6.777 | 123.99 | 0.074 | 0.885 | 0.46 | 0.01 | 0.014 | 11.95 | 0.052 | 0.003 | 0.035 | 0.364 | 0.349 | 0.45 | |
| S | 0.56 | 0.012 | 2.42 | 1182.6 | 1016.96 | 20.6 | 1765.83 | 162.75 | 4215.18 | 0.197 | 5.43 | 90.82 | 0.044 | 0.147 | 0.654 | 3.917 | 0.177 | 0.1 | 27.56 | 0.071 | 0.415 | 0.177 | 0.007 | 0.037 | 3.907 | 0.051 | 0.004 | 0.017 | 0.335 | 0.472 | 0.147 | |
| №геоС | 3.32 | 0.031 | 8.12 | 5268 | 4751.09 | 44.46 | 3471.99 | 1301.16 | 20436.5 | 0.661 | 10.2 | 176.9 | 0.096 | 0.473 | 1.526 | 7.564 | 0.636 | 0.777 | 151.35 | 0.145 | 1.3 | 0.636 | 0.017 | 0.02 | 15.35 | 0.103 | 0.007 | 0.053 | 0.699 | 0.821 | 0.297 | |
| V% | 20.5 | 65.2 | 42.4 | 28.9 | 27.2 | 86.3 | 103.5 | 14.3 | 26 | 42.3 | 128.9 | 105.5 | 85.8 | 45.8 | 60.3 | 107 | 38.4 | 14.8 | 22.1 | 94.8 | 46.9 | 38.4 | 71.4 | 47.8 | 28.4 | 98 | 107.2 | 89.9 | 92 | 135.5 | 32.8 | |
| N | 70 | 18 | 96 | 97 | 97 | 97 | 97 | 97 | 64 | 97 | 96 | 95 | 97 | 97 | 97 | 97 | 97 | 97 | 73 | 97 | 97 | 96 | 37 | 97 | 97 | 62 | 95 | 96 | 8 | 35 | | |
| B | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | Be | B | Na | Mg | Al | Si | K | Ca | V | Mn | Fe | Ce | Ni | Cu | Zn | As | Rb | Sr | Y | Mo | Ag | Cd | Te | Ba | La | Hf | W | Pb | Bi | U | | |
| Xmin | 1.28 | 0.01 | 1.2 | 2120 | 2520 | 3.33 | 28.7 | 909 | 9450 | 0.37 | 3.53 | 0.0066 | 0.13 | 0.013 | 0.14 | 0.27 | 0.55 | 91 | 0.0067 | 0.04 | 0.017 | 0.002 | 0.0062 | 9.69 | 0.0042 | 0.001 | 0.011 | 0.011 | 0.001 | 0.064 | | |
| Xmax | 6.41 | 0.32 | 8.53 | 5730 | 6200 | 3180 | 1910 | 1510 | 25100 | 3.37 | 1050 | 7380 | 2.85 | 7.84 | 9.7 | 25.5 | 3.69 | 5.33 | 184 | 3.31 | 1.86 | 0.031 | 0.11 | 0.033 | 65.8 | 5.42 | 0.008 | 0.064 | 3.5 | 0.016 | 2.66 | |
| Xave | 3.51 | 0.085 | 3.065 | 3929.4 | 4040.6 | 710.8 | 1706.79 | 1235.5 | 14433.1 | 0.843 | 1963 | 1666.18 | 0.817 | 1.896 | 2.668 | 7.608 | 1.173 | 1.665 | 132.144 | 0.792 | 0.974 | 0.008 | 0.031 | 0.014 | 22.5 | 1.274 | 0.003 | 0.029 | 1.03 | 0.008 | 0.954 | |
| S | 1.33 | 0.021 | 1.633 | 792.4 | 792.4 | 204.2 | 2789.9 | 0.535 | 7633.75 | - | 291.9 | 4667 | 1.649 | 4.442 | 14.04 | 15.551 | 6.254 | 6.83 | 105.4 | 5.376 | 5.206 | 0.009 | 0.497 | 0.026 | 111.538 | 13.303 | 0.052 | 0.149 | 6.342 | 0.104 | 1.609 | |
| №геоС | 4.384 | 0.16 | 5.538 | 4584.6 | 4832.9 | 1506.6 | 2902 | 1439.7 | 17221.3 | 1.378 | 4544.4 | 3499.6 | 1.567 | 3.783 | 4.897 | 12.821 | 1.947 | 2.828 | 149.755 | 1.622 | 1.369 | 0.051 | 0.055 | 0.027 | 35.866 | 2.667 | 0.005 | 0.041 | 1.83 | 0.021 | 1.47 | |
| V% | 34.8 | 66.7 | 41.8 | 16.7 | 19.6 | 11.2 | 61.5 | 16.5 | 19.3 | 63.4 | 129.2 | 110 | 91.8 | 99.5 | 82.2 | 78 | 69.4 | 69.9 | 13.3 | 104.7 | 40.5 | 82.7 | 59.4 | 50.3 | 59.4 | 109.4 | 61.2 | 40.1 | 77.7 | 48.2 | 54.2 | |
| N | 185 | 142 | 204 | 204 | 204 | 202 | 204 | 204 | 20 | 204 | 204 | 199 | 204 | 199 | 204 | 199 | 204 | 204 | 204 | 188 | 204 | 201 | 201 | 201 | 204 | 204 | 204 | 198 | 27 | 204 | | |
| C | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | Be | B | Na | Mg | Al | Si | K | Ca | V | Mn | Fe | Ce | Ni | Cu | Zn | As | Rb | Sr | Y | Mo | Ag | Cd | Te | Ba | La | Hf | W | Pb | Bi | U | | |
| Xmin | 1.77 | 0.001 | 1.62 | 740 | 115 | 1.14 | 41.7 | 71.7 | 397 | 0.022 | 0.08 | 1.5 | 0.0072 | 0.03 | 0.13 | 0.23 | 0.016 | 0.11 | 0.79 | 0.01 | 0.007 | 0.005 | 0.0004 | 0.0055 | 0.0084 | 0.0012 | 0.001 | 0.0038 | 0.02 | 0.001 | 0.0081 | |
| Xmax | 14 | 0.4 | 47.5 | 29400 | 20700 | 962 | 19560 | 10600 | 61600 | 7.86 | 1660 | 7810 | 5.39 | 8.35 | 8.66 | 93 | 7.69 | 6.68 | 586 | 2.75 | 2.22 | 0.013 | 0.27 | 0.057 | 165 | 4.96 | 0.059 | 0.31 | 1.56 | 0.015 | 0.98 | |
| Xave | 4.808 | 0.106 | 10.699 | 7161.6 | 5553.2 | 132.98 | 7197 | 2520.6 | 17553.3 | 3.335 | 209.2 | 1391.2 | 1.629 | 2.198 | 14.9 | 1.644 | 1.708 | 189.8 | 8.528 | 4.405 | 0.004 | 0.048 | 0.019 | 52.221 | 7.276 | 0.008 | 0.059 | 0.413 | 0.009 | 0.304 | | |
| S | 2.855 | 0.021 | 8.616 | 9.649 | 601.0 | 4800.1 | 250.33 | 5003.5 | 2520.6 | 14692.3 | 1.77 | 345.1 | 1.845 | 2.128 | 19.472 | 14.54 | 1.551 | 0.512 | 0.031 | 0.661 | 0.042 | 0.042 | 0.008 | 0.042 | 42.566 | 12.17 | 0.009 | 0.059 | 0.339 | 0.009 | 0.311 | |
| №геоС | 7.663 | 0.204 | 20.348 | 13171.6 | 10362.4 | 353.2 | 12200.5 | 5042.7 | 32249.6 | 3.106 | 554.7 | 3236.5 | 2.278 | 3.450 | 3.62 | 34 | 3.592 | 3.162 | 345 | 1.279 | 0.917 | 0.007 | 0.108 | 0.031 | 94.477 | 1.943 | 0.017 | 0.115 | 0.751 | 0.013 | 0.672 | |
| V% | 82.6 | 89.1 | 75.1 | 80.4 | 41.3 | 96.4 | 64.5 | 37.3 | 47.6 | - | 92.1 | 66 | 93.3 | 57.5 | 90.5 | 49.6 | 81.7 | 64.3 | 59.6 | 113.6 | 54.2 | 89.5 | 75.5 | 108.6 | 74.9 | 115.4 | 97.2 | 80.3 | 127.6 | 90.7 | 110 | |
| N | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| D | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | Be | B | Na | Mg | Al | Si | K | Ca | V | Mn | Fe | Ce | Ni | Cu | Zn | As | Rb | Sr | Y | Mo | Ag | Cd | Te | Ba | La | Hf | W | Pb | Bi | U | | |
| Xmin | 1.6 | 0.0008 | 2.01 | 733 | 18.3 | 1.35 | 107 | 125 | 1150 | 0.021 | 0.025 | 1.18 | 0.0083 | 0.051 | 0.044 | 0.12 | 0.011 | 0.035 | 0.61 | 0.0031 | 0.0067 | 0.0000 | 0.004 | 0.013 | 0.001 | 0.001 | 0.0024 | 0.01 | 0.001 | 0.001 | | |
| Xmax | 12.1 | 0.078 | 38 | 45100 | 29700 | 176 | 15200 | 5590 | 108700 | 2.34 | 765 | 2910 | 1.17 | 4.33 | 9.44 | 210 | 0.83 | 2.2 | 1210 | 0.39 | 3.01 | 0.0082 | 0.2 | 0.033 | 254 | 3.4 | 0.024 | 0.32 | 2.05 | 0.01 | 1.19 | |
| Xave | 5.486 | 0.025 | 11.489 | 11702.47 | 9311.3 | 34.776 | 6878.54 | 1765.49 | 35600.92 | 0.504 | 158.913 | 410.142 | 0.206 | 0.99 | 1.897 | 43.175 | 0.169 | 0.615 | 318.497 | 0.064 | 0.566 | 0.002 | 0.034 | 0.014 | 166.384 | 0.053 | 0.006 | 0.073 | 0.443 | 0.006 | 0.226 | |
| S | 2.963 | 0.021 | 8.616 | 10603.19 | 6463.91 | 40.181 | 1396.95 | 10931.615 | 26600.32 | 0.587 | 219.973 | 650.277 | 0.253 | 0.91 | 1.899 | 51.155 | 0.167 | 0.51 | 285.778 | 0.08 | 0.752 | 0.002 | 0.042 | 0.008 | 68.563 | 0.073 | 0.005 | 0.072 | 0.47 | 0.003 | 0.33 | |
| №геоС | 8.448 | 0.046 | 20.165 | 22165.67 | 15795.14 | 74.957 | 10075.5 | 2859.105 | 61608.92 | 1.091 | 378.886 | 1060.42 | 0.459 | 1.9 | 3.886 | 94.33 | 0.356 | 1.125 | 604.275 | 0.145 | 1.319 | 0.004 | 0.077 | 0.022 | 134.947 | 0.126 | 0.011 | 0.145 | 0.913 | 0.008 | 0.556 | |
| V% | 79 | 48 | 180 | 155 | 159 | 121 | 161 | 149 | 171 | 92 | 163 | 136 | 145 | 150 | 154 | 140 | 148 | 162 | 117 | 139 | 134 | 139 | 40 | 163 | 130 | 81 | 105 | 152 | 18 | 31 | | |
| N | 85 | 52 | 162 | 171 | 171 | 143 | 171 | 171 | 100 | 171 | 164 | 168 | 168 | 168 | 169 | 170 | 167 | 168 | 171 | 143 | 163 | 146 | 164 | 44 | 170 | 159 | 92 | 120 | 169 | 21 | 58 | |
| E | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | Be | B | Na | Mg | Al | Si | K | Ca | V | Mn | Fe | Ce | Ni | Cu | Zn | As | Rb | Sr | Y | Mo | Ag | Cd | Te | Ba | La | Hf | W | Pb | Bi | U | | |
| Xmin | 2.6 | 0.004 | 4.29 | 7790 | 10.2 | 2.07 | 6090 | 543 | 315 | 0.028 | 0.056 | 1.13 | 0.006 | 0.074 | 0.015 | 0.027 | 0.012 | 0.026 | 9.18 | 0.01 | 0.016 | 0.003 | 0.001 | 0.004 | 0.0012 | 0.001 | 0.0022 | 0.013 | 0.007 | 0.005 | | |
| Xmax | 230 | 0.086 | 303 | 322200 | 655 | 395 | 60800 | 9080 | 22700 | 1.9 | 32.1 | 571 | 0.25 | 0.72 | 1.07 | 2.5 | 0.49 | 79 | 834 | 0.2 | 9.19 | 0.0079 | 0.033 | 0.084 | 47.3 | 0.53 | 0.008 | 44.8 | 0.98 | 0.066 | 0.87 | |
| Xave | 86.197 | 0.027 | 95.613 | 146840.1 | 130.75 | 66.008 | 34100.13 | 3538.6 | 5158.2 | 0.556 | 6.647 | 97.965 | 0.055 | 0.178 | 0.296 | 4.094 | 0.108 | 0.23 | 390 | 242.407 | 0.053 | 1.707 | 0.002 | 0.008 | 0.018 | 12.995 | 0.098 | 0.021 | 14.88 | 0.265 | 0.024 | 0.177 |
| S | 50.358 | 0.02 | 62.367 | 16753.85 | 144.11 | 80.644 | 11673.52 | 2070.2 | 5539.3 | 0.388 | 7.612 | 130.84 | 0.059 | 0.167 | 0.285 | 5.489 | 0.117 | 0.18 | 316.878 | 0.046 | 2.071 | 0.002 | 0.007 | 0.016 | 13.553 | 0.134 | 0.021 | 11.665 | 0.239 | 0.021 | 0.255 | |
| №геоС | 136.555 | 0.047 | 157.981 | 211590.9 | 254.86 | 152.652 | 45771.65 | 5668.8 | 10697.4 | 0.745 | 14.259 | 228.805 | 0.114 | 0.345 | 0.581 | 9.583 | 0.225 | 0.181 | 865 | 459.285 | 0.1 | 3.778 | 0.004 | 0.015 | 0.033 | 26.518 | 0.232 | 0.042 | 26.548 | 0.503 | 0.045 | 0.452 |
| V% | 75 | 53 | 63 | 77 | 65 | 65 | 77 | 73 | 69 | 46 | 69 | 64 | 61 | 62 | 60 | 61 | 62 | 74 | 72 | 54 | 67 | 65 | 59 | 25 | 75 | 64 | 69 | 78 | 68 | 10 | 13 | |
| N | 58 | 4 | 71.5 | 65.2 | 45.5 | 110.2 | 131.3 | 58.5 | 107.4 | 108.9 | 114.5 | 133.6 | 107 | 93.4 | 96.3 | 134 | 108.9 | 79 | 89.5 | 86.8 | 121.3 | 83.3 | 84.4 | 87.7 | 104.3 | 136 | 95.3 | 78.4 | 60.1 | 88.9 | 155.3 | |
| Ж | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | Be | B | Na | Mg | Al | Si | K | Ca | V | Mn | Fe | Ce | Ni | Cu | Zn | As | Rb | Sr | Y | Mo | Ag | Cd | Te | Ba | La | Hf | W | Pb | Bi | U | | |
| Xmin | 1.6 | 0.0008 | 2.01 | 733 | 10.2 | 1.35 | 107 | 125 | 1150 | 0.021 | 0.025 | 1.13 | 0.006 | 0.074 | 0.015 | 0.027 | 0.012 | 0.026 | 9.18 | 0.0031 | 0.0067 | 0.0000 | 0.004 | 0.013 | 0.001 | 0.001 | 0.0024 | 0.01 | 0.001 | 0.001 | | |
| Xmax | 168 | 0.086 | 198 | 254900 | 29700 | 200 | 50000 | 7470 | 99700 | 2.34 | 395 | 1790 | 0.87 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Анализ содержаний (в ppm) 31 химического элемента (Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Rb, Y, Mo, Ag, Cd, Te, Ba, La, Hf, W, Pb, Bi, U) в пробах воды выполнялся масс-спектрометрически с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в ЦХАЛ ВСЕГЕИ с использованием масс-спектрометра Agilent 7700.

В процессе статистической обработки числовых рядов, состоящих из содержаний каждого из элементов в водах различных типов водопунктов выполнялись (рис. 2):

- подсчет общего числа определений N , суммарно различающихся для большинства элементов в группе в силу их малых содержаний и приборно-аналитических различий для минимальных пределов их обнаружения;

- исключение выбросов неопределённой природы, посредством заключения выборки анализируемых данных внутри интервала $[(X_{25}-1.5 \cdot IQR); (X_{75}+1.5 \cdot IQR)]$, где X_{25} и X_{75} границы 1 и 3 квартили соответственно, IQR – интерквартильный размах;

- подсчет общего количества релевантных определений содержаний n ;

- расчёт минимального (X_{min}), максимального (X_{max}), среднего арифметического (X_{ave}) значений, стандартное отклонения для выборки (S) и коэффициента вариации (V , в %) (рис. 2).

В результате построены условные микрокомпонентные кривые, представляющие собой профили распределения значений ($X_{ave}+S$) для совокупности аналитически определенных содержаний химических элементов в водах различных типов водопунктов (рис. 3).

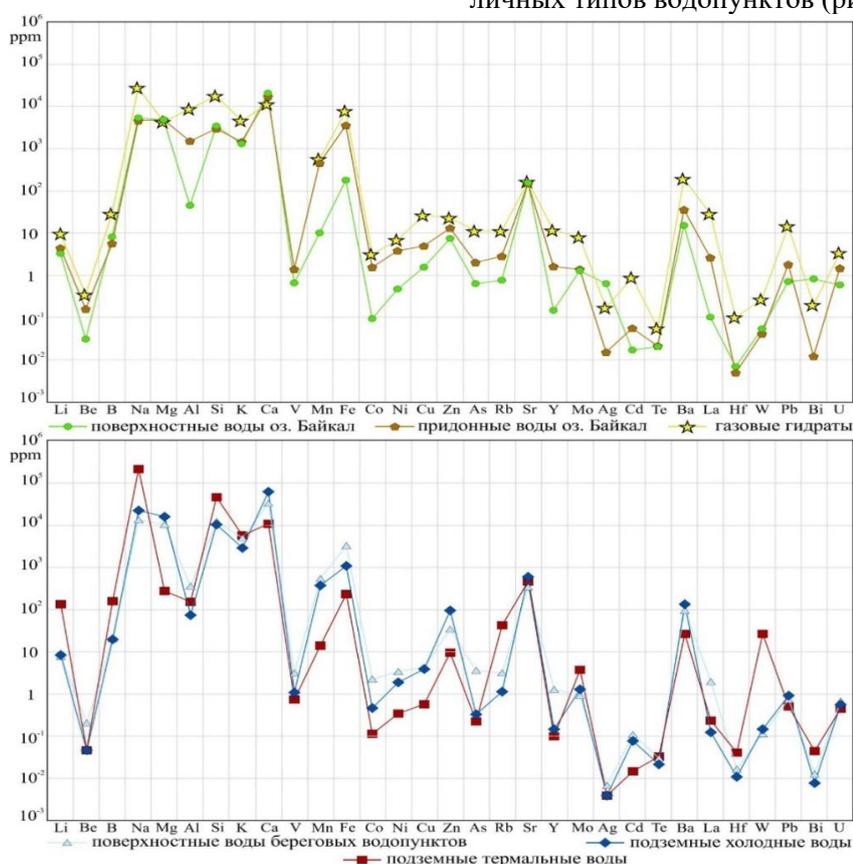


Рис. 3. Микрокомпонентные кривые ($X_{ave}+S$) для различных типов водопунктов оз. Байкал

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Традиционный статистический метод выявления аномального содержания компонента природных вод состоит в сравнении аналитически определённого значения с величиной ($X_{ave}+S$), причем за минимально и максимально аномальные содержания принимаются соответственно значения, превышающие величину ($X_{ave}+S$) и ($X_{ave}+3S$) [1].

Таким образом, рассчитанные статистики для распределений содержаний каждого элемента и построенные микрокомпонентные кривые для

различных типов водопунктов района оз. Байкал, позволяют, количественно оценивать степень насыщенности или обедненности вод исследуемого объекта теми или иными микромакрокомпонентами, а также выявлять свойственную этому водопункту уникальную ассоциацию элементов.

Такой подход позволяет использовать полученные нами данные для предположения источника питания вод, в том числе выявления участков глубинного питания приповерхностных вод [1].

В качестве общего примера применения полученных в работе результатов, можно рассмотреть взаимоотношение микрокомпонентных кривых для групп водопунктов акватории оз. Байкал. Очевидно морфологическое сходство кривых для вод газовых гидратов и придонных вод, тем более ярче в сравнении с кривой для приповерхностных вод оз. Байкал.

Для количественно описания этого подобия на примере двух микрокомпонентных кривых (числовых последовательностей) А и В возможно использовать поинтервальное сравнение участков кривых на основании парно последовательного сопоставления расстояний между кривыми по каждому химическому элементу (разностей между членами одного порядкового номера) в логарифмическом масштабе:

$$K = \frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^{n-1} \left| \frac{\lg \frac{(X_{ave} + S)_i^A}{(X_{ave} + S)_i^B}}{\lg \frac{(X_{ave} + S)_{i+1}^A}{(X_{ave} + S)_{i+1}^B}} \right|$$

Таблица 1. Поинтервальное сравнение участков микрокомпонентных кривых для: А – вод газовых гидратов и придонных вод (K=1.94); Б – вод газовых гидратов и приповерхностных вод озера Байкал (K=2.53)

| | LiBe | BeB | BNa | NaMg | MgAl | AlSi | SiK | KCa | CaMn | MnFe | FeCo | CoNi | NiCu | CuZn | ZnAs |
|---|------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| А | 1.03 | 0.47 | 0.91 | 12.95 | 0.08 | 0.97 | 1.56 | 2.73 | 2.01 | 0.27 | 1.12 | 1.15 | 0.36 | 2.9 | 0.34 |
| Б | 0.45 | 1.93 | 0.76 | 13.63 | 0.02 | 3.24 | 1.3 | 2.11 | 0.15 | 1.06 | 1.08 | 1.3 | 0.94 | 2.55 | 0.39 |
| | AsRb | RbSr | SrY | YMo | MoAg | AgCd | CdTe | TeBa | BaLa | LaHf | HfW | WPb | PbBi | BiU | |
| А | 1.26 | 11.87 | 0.06 | 1.11 | 0.73 | 0.88 | 2.87 | 0.57 | 0.71 | 0.78 | 1.61 | 0.91 | 0.74 | 3.38 | |
| Б | 1.08 | 25.3 | 0.02 | 2.4 | 1.37 | 0.34 | 3.89 | 0.4 | 0.45 | 2.09 | 1.66 | 0.54 | 2.14 | 0.82 | |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в этой работе распределения микро- и макрокомпонентов в водах различных типов водопунктов района оз. Байкал предлагается использовать как общие усредненные профили распространенности содержаний химических элементов в водах различных уровней для выяснения генетической природы и особенностей миграции вод в частных исследуемых водопунктах.

где i – порядок химических элементов в последовательности, n – количество определенных аналитически химических элементов, K – средний коэффициент сходства (наибольшее сходство достигается при $K \rightarrow 1$)

Расчет K для выяснения степени сходства трех микрокомпонентных кривых для водопунктов оз Байкал ожидаемо указывает на то, что одним из источников вод, участвующих в формировании газовых гидратов на опробованных участках исследованных объектов могут являться придонные воды.

Сопоставление микрокомпонентных кривых (вычитание числовых последовательностей) для подземных термальных вод и подземных вод в целом подтверждает известную ранее для термальных вод района оз. Байкал характерную элементную ассоциацию – Li, B, Na, Si, K, Rb, Sr, Mo, W.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петров В.В., Яковлев Д.В. К вопросу о микрокомпонентом и газовом составе природных вод прибрежной части оз. Байкал. Материалы XXII Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. — Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2018. — 580 с.

3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

DOI.10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-122-125

Изотопный состав азота в газах Северного Кавказа

Айдаркожина А.С., Лаврушин В.Ю.

Геологический институт Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: altin.echo@mail.ru

АННОТАЦИЯ. С целью изучения генезиса компонентного состава газов проведено исследование изотопного состава азота в газах Северного Кавказа. Показано, что в газах Северного Кавказа часто присутствует неатмосферный азот, характеризующийся значениями $\delta^{15}\text{N}$ от -5.2 до +5.6 ‰. Он генетически связан с продуктами термического разложения органического вещества осадочного происхождения (CH_4 и CO_2). Мантийный азот может присутствовать только в газах источников, располагающихся в непосредственной близости от вулканов Эльбрус и Казбек. Также было показано, что на изотопный состав азота может оказывать влияние тип гидродинамического режима циркуляции вод. Для пластовых вод с инфильтрационным типом режима характерны положительные значения $\delta^{15}\text{N}$, а с элизионным – отрицательные. При этом положительная взаимосвязь N_2 с $\delta^{15}\text{N}$ лучше всего выражена при инфильтрационном режиме.

The nitrogen isotopic composition in the North Caucasus gases

Aidarkozhina A.S., Lavrushin V.Yu.

Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: altin.echo@mail.ru

ANNOTATION. A study was made of the isotopic composition of nitrogen in the gases of the North Caucasus. The presence of non-atmospheric nitrogen is noted, with values $\delta^{15}\text{N}$ of -5.2 to from +5.6 ‰. It is genetically related to the products of thermal decomposition of organic matter of sedimentary origin (CH_4 and CO_2). Mantle nitrogen may be present in gases located in the vicinity of the Elbrus and Kazbek volcanoes. isotopic composition of nitrogen may affect the type of hydrodynamic regime of water circulation. Formation waters with an infiltration type of regime are characterized by positive values of $\delta^{15}\text{N}$, and negative values $\delta^{15}\text{N}$ are characteristic of an elisional one.

ВВЕДЕНИЕ

Изотопный состав азота в отличие от других газов (CH_4 и CO_2) термоминеральных вод Кавказского региона до сих пор остается практически неизученным. Исследование изотопного состава азота и его взаимоотношений с другими геохимическими характеристиками газодных флюидов и геологической обстановкой формирования флюидных систем расширяет наши знания о геохимических циклах этого элемента [3]. В связи с этим целью данной работы было рассмотреть на примере различных типов минеральных вод Предкавказья генезис и характерные геологические особенности формирования избыточного (неатмосферного) азота в составе газовой фазы флюидных систем.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования являлись метановые и азотные газы минеральных источников, скважин и грязевых вулканов. Эти газопроявления были локализованы в нефтегазоносных районах Западно-Кубанского, Терско-Кумского и Прикаспийского прогибов, а также в предгорных районах Восточного Кавказа (Дагестан). Эти материалы сравнивались с результатами исследования углекислых газов минеральных источников и скважин горных районов Большого

Кавказа (Приэльбрусье и Северная Осетия) и прилегающих к ним равнин (район Кавказских Минеральных Вод - далее КВМ).

Из источников методом вытеснения были отобраны пробы свободно выделяющихся газов. Общий химический состав газа определялся в ГИН РАН (г.Москва) методом абсолютной калибровки на газовых хроматографах «КРИСТАЛЛ 2000м» и «КРИСТАЛЛ 5000». Погрешность определения по каждому компоненту была не хуже 2 %.

Определения изотопного состава азота в N_2 газовой фазы выполнены в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ (г.Санкт-Петербург) на масс-спектрометрическом комплексе, состоящем из газового хроматографа Agilent 6890 (ГХ) и масс-спектрометра DELTA Plus XL (ThermoFinnigan, Германия, Бремен). Все значения $\delta^{15}\text{N}$ приводятся относительно стандартного атмосферного воздуха ($\delta^{15}\text{N} = 0$ ‰ vs air- N_2). Ошибка измерения составляла ~ 0,3 ‰. Всего определениями $\delta^{15}\text{N}$ было охарактеризовано около 100 газопроявлений.

В тех же пробах газа на масс-спектрометре DELTA Plus в ГИН РАН выполнялись определения значений $\delta^{13}\text{C}$ в CH_4 и CO_2 .

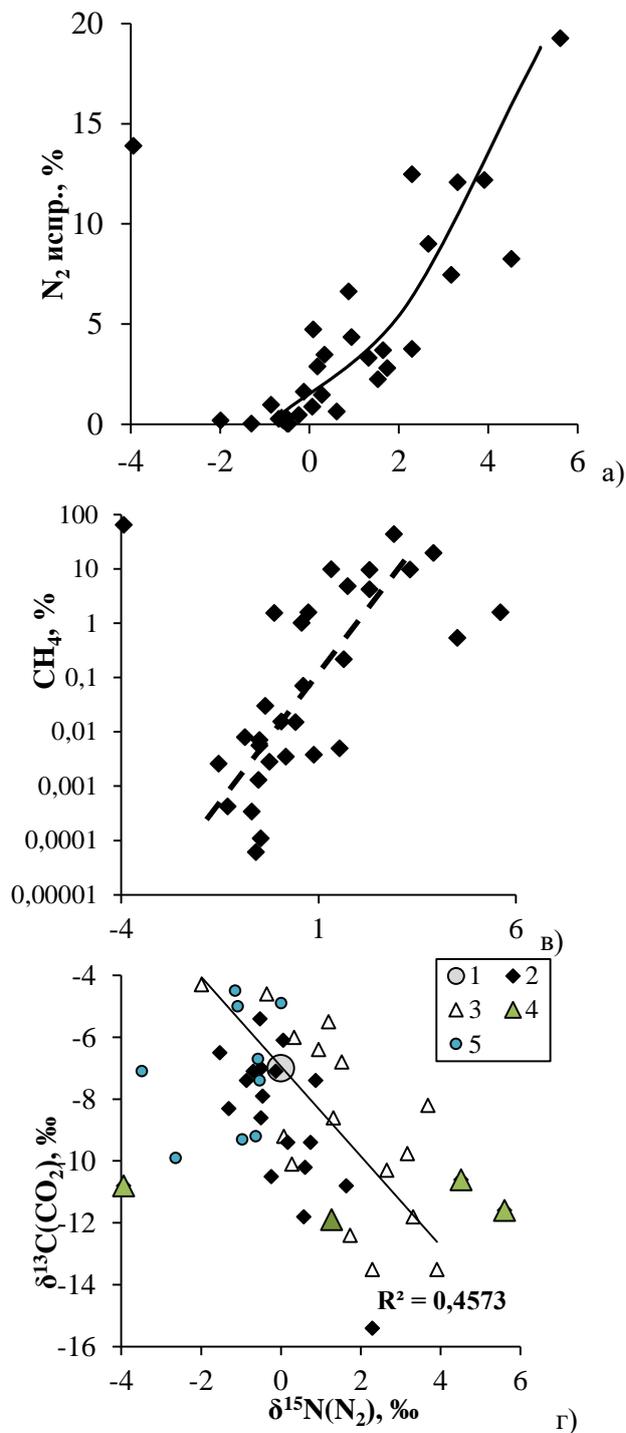


Рис. 1. Взаимоотношение значений $\delta^{15}\text{N}$ в N_2 с концентрациями азота ($\text{N}_{2\text{испр.}}$ – за вычетом атмосферного воздуха) (а) и метана (б) и значением $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 (в) в газах углекислых вод Приэльбрусья и КМВ. Условные обозначения для рис. г): 1 – атмосферный воздух; 2 – естественные источники Приэльбрусья; 3 – скважины КМВ; 4 – скважины Приэльбрусья и Нижнего Кармадона; 5 – естественные источники Казбекского района; линией показан статистически-значимый тренд для скважинных газов КМВ

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Опробованные газы Приэльбрусья, КМВ и Северной Осетии характеризуют область развития углекислых вод Большого Кавказа, генетически

связанную с магматическими проявлениями плиоцен-четвертичного возраста [2]. Углекислые воды, судя по данным исследования изотопных характеристик O и H в H_2O , формируются исключительно в зоне активного водообмена за счет инфильтрационных вод атмосферного генезиса [1]. Значения $\delta^{15}\text{N}(\text{N}_2)$ в газах этого района меняются в диапазоне от -3.9 до $+5.6$ ‰. Самой низкой величиной $\delta^{15}\text{N}$ характеризуется азот из скв. 3 сан. «Грушевая роща» (г. Нальчик), вскрывающей отложения майкопского возраста. Значения $\delta^{15}\text{N} = 0 \pm 1.3$ ‰ – типичны для газов естественных минеральных источников Приэльбрусья (в Северной Осетии до -3.5 ‰), локализующихся вокруг вулкана Эльбрус. Положительными значениями $\delta^{15}\text{N}$ ($> +2$ ‰) характеризуются углекислые газы КМВ, отбираемые из пластовых вод водоносных комплексов мелового и юрского возраста, а также газы из разведочных скважин в г. Тырныауз, пробуренных на Эльджуртинские граниты. Отмечены положительные функциональные связи значений $\delta^{15}\text{N}$ с концентрациями азота и метана (рис. 1 а, б), а также обратная – с $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ (рис. 1 г).

В целом, полученные данные по углекислым газам Северного Кавказа показывают, что в газах присутствует значительная доля азота неатмосферного происхождения. При этом азот с положительными значениями явно связан с процессами осадочного метаногенеза. Вместе с тем следует также отметить, что азот в газах углекислых источников, локализующихся вокруг четвертичных вулканов Эльбрус и Казбек по своим изотопным характеристикам схож с азотом мантийного происхождения ($\delta^{15}\text{N} = -5 \pm 3$ ‰).[4]

В метановых и азотных газах Восточного Кавказа (респ. Дагестан), значения $\delta^{15}\text{N}$ варьирует от -4.8 до $+3.9$ ‰. Среднее значение $\delta^{15}\text{N} = -1.5$ ‰, для $n=23$. Отрицательные значения, чаще всего встречаются в нефтяных скважинах Терско-Кумского прогиба, которые вскрывают залежи углеводородов в осадочных комплексах мезозоя (триас-мел). Положительными значениями $\delta^{15}\text{N}$ характеризуются газы естественных источников и скважин, которые расположены в предгорных районах. Чаще всего они дренируют отложения кайнозойского возраста. Для этих источников, в отличие от скважинных газов мезозойских отложений, как правило, характерны более высокие концентрации азота – с ростом последних происходит увеличение значений $\delta^{15}\text{N}$ (рис. 2а). Таким образом, увеличение концентрации азота в газах этой группы источников происходит исключительно за счет поступления азота неатмосферного генезиса.

Важную информацию о генезисе азота и об условиях формирования природных газов Восточного Кавказа дает анализ соотношения концентраций CH_4 и значений $\delta^{15}\text{N}$ (рис. 2б). На рисунке фигуративные точки образуют три группы. Группы 1 и 3 показывают разнонаправленные зависимости значений $\delta^{15}\text{N}$ от концентрации метана, что, так же как и для газов КМВ указывает на генетическую связь избыточного азота с процессами осадочного метаногенеза. При этом для мезозойских нефтегазонасных комплексов Терско-Кумского прогиба (гр. 3), залегающих на глубинах от ~3 до 4.5 км, характерна обратная зависимость (с ростом концентрации CH_4 значения $\delta^{15}\text{N}$ снижаются), а для кайнозойских горизонтов предгорных районов Восточного Кавказа – положительная (гр. 1 на рис. 2б) (значения $\delta^{15}\text{N}$ возрастают с ростом концентрации CH_4).

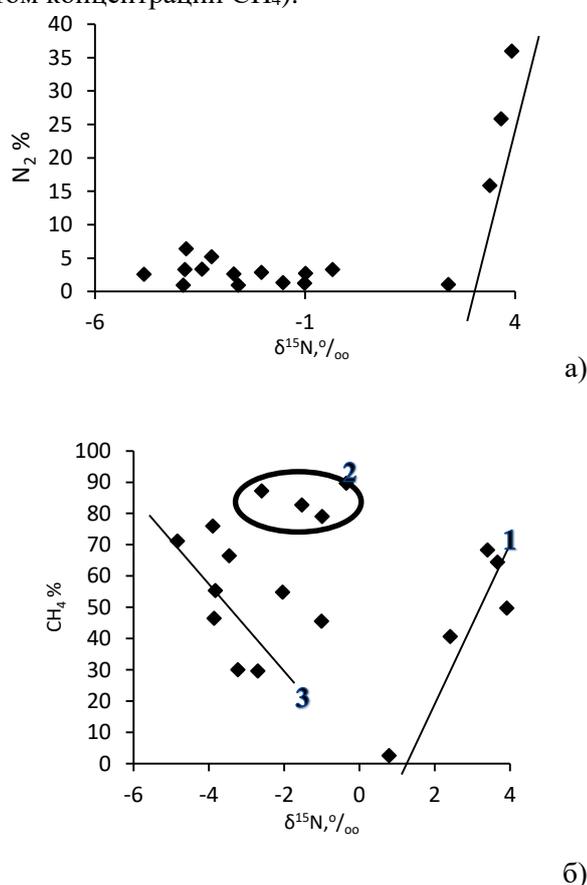


Рис. 2. Взаимоотношение значений $\delta^{15}\text{N}$ (N_2) с $[\text{N}_2]$ (за вычетом атмосферного воздуха) (а) и $[\text{CH}_4]$ (б) в газах Дагестана. Линиями показаны тенденции изменения параметров; 1-3 группы точек, характеризующих газы: 1 – кайнозойских отложений предгорных районов, 2 – мезозойских отложений Прикаспийского (2) и Терско-Кумского (3) прогибов

Третья группа характеризует седиментационные воды глубоких горизонтов осадочных бассейнов. Для них на диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ характерен значительный «кислородный» сдвиг относительно линии метеорных вод (линии Крэйга).

Первая же группа характеризует воды зоны активного водообмена, которая сформировалась в предгорных районах горного сооружения. На диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ фигуративные точки этой группы располагаются вблизи линии метеорных вод.

Промежуточное положение между этими двумя группами занимают фигуративные точки промышленных скважин (глубиной до 4.2 км) Прикаспийского прогиба (гр. 2 на рис. 2б), вскрывающих в районе г. Махачкала газонасыщенные комплексы мелового возраста. В сравнении со скважинами Терско-Кумского прогиба они максимально приближены к горному сооружению Большого Кавказа.

На первый взгляд, нельзя полностью исключить возможности загрязнения этих проб атмосферным воздухом. Однако эти газы часто характеризуются пониженными значениями N_2/Ar -коэффициента (24...40), что делает такую возможность маловероятной. Поэтому мы предполагаем, что эта группа точек может характеризовать газы смешанного состава, образующиеся в переходной зоне – зоне изменения флюидного режима от элизионного к инфильтрационному.

В метановых газах грязевых вулканов Западно-Кубанского прогиба значение $\delta^{15}\text{N}$ в вулканах Керченского полуострова варьирует от -3.1 до 0.4 ‰ ($\delta^{15}\text{N}_{\text{ср}} = -2.2 \pm 0.38\%$, для $n=12$). На Таманском полуострове значение $\delta^{15}\text{N}$ имеют чуть больший диапазон - от -5.2 до -0.8 ‰, но по величине среднего ($\delta^{15}\text{N}_{\text{ср}} = -2.6 \pm 0.76\%$, для $n=15$) они практически неотличимы от газов вулканов Керченского полуострова. При этом значение $\delta^{15}\text{N}$ (-2.6 ‰), полученное в газах разведочной скважины, пробуренной на майкопские отложения, аналогично газам грязевых вулканов. Это подчеркивает генетическую связь грязевулканических газов с отложениями майкопской серии, что также согласуется с оценками пластовых температур формирования вод вулканов [1].

Сравнение грязевулканических газов Западно-Кубанского прогиба с грязевулканическими газами Куринской впадины (Азербайджан) показывает, что, несмотря на более широкий диапазон вариаций значений $\delta^{15}\text{N}$ в азербайджанских газах (от -6.0 до +1.0 ‰), по величине среднего ($\delta^{15}\text{N}_{\text{ср}} = -2.8 \pm 1.3\%$, для $n = 28$) они являются полными аналогами газов вулканов Керченско-Таманской области. Такое сходство газов разных грязевулканических районов подчеркивает единство геохимических процессов, участвующих в формировании грязевулканических систем. Очевидно, эти процессы, судя по отрицательным значениям $\delta^{15}\text{N}$, типичны для зон нефтегазогенерации, сформировавшихся на

фоне элизионного режима. По сути, они являются аналогами зон газогенерации, исследованных нами в мезозойских комплексах Терско-Кумского прогиба.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование изотопных характеристик азота в углекислых газах Северного Кавказа и метановых газах осадочных бассейнов Предкавказья показало, что значения $\delta^{15}\text{N}$ в N_2 меняются в диапазоне от -5.5 до +5.6 ‰. Это указывает на важную роль избыточного (неатмосферного) азота в общем балансе N_2 . Положительные значения $\delta^{15}\text{N}$ характерны для большинства скважинных газов КМВ, газов Нижне-Кармадонского месторождения, отдельных источников Приэльбрусья и водопроявлений предгорных районов Восточного Кавказа. В этих газах рост значений $\delta^{15}\text{N}$ сопровождается ростом общей концентрации азота в составе газов.

Для газов с отрицательными значениями $\delta^{15}\text{N}$ (до -5.5 ‰), которые характерны для многих углекислых источников Эльбрусского и Казбекского районов Северного Кавказа, а также метановых газов грязевых вулканов Западно-Кубанского прогиба и месторождений мезозойских комплексов Терско-Кумского прогиба, по каким-то причинам зависимость между значениями $\delta^{15}\text{N}$ и концентрациями N_2 выявляется далеко не всегда. Возможно, избыточный азот здесь может иметь различный генезис.

В углекислых газах нельзя исключить присутствия мантийного азота. Однако эти газы характеризуются низкими значениями N_2/Ar коэффициента (до 14), которые могут быть следствием неравновесных условий дегазации вод. Эти процессы не позволяют оценить вклад неатмосферных источников азота в таких газах. Возможно, неравновесные условия дегазации могли оказать некоторое влияние и на значения $\delta^{15}\text{N}$.

В осадочных бассейнах Предкавказья отмечена генетическая связь избыточного азота, характе-

ризующегося как отрицательными, так и положительными значениями $\delta^{15}\text{N}$, с процессами осадочного метаногенеза.

В целом, проведенные исследования впервые показали сильную зависимость значений $\delta^{15}\text{N}$ от характера гидрогеологического режима циркуляции подземных вод. Для газов нефтегазовых толщ предгорных прогибов, характеризующихся элизионным типом гидродинамического режима циркуляции вод, типично присутствие избыточного азота с отрицательными значениями $\delta^{15}\text{N}$. С развитием инфильтрационного режима в газах краевых частей предгорных осадочных бассейнов появляется азот с положительными значениями $\delta^{15}\text{N}$. Таким образом, изотопный состав азота природных газов может отражать не только геохимическую обстановку газогенерации, но и особенности гидрогеологического режима циркуляции подземных вод.

Всследования метановых газов Терско-Кумского и Западно-Кубанского прогибов выполнены при поддержке гранта РФФИ 17-17-01056, углекислые газы Северного Кавказа исследовались в рамках гранта РФФИ № 18-17-00245.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Покровский Б.Г., Дубинина Е.О., Авдеенко А.С., Костенко О.Е. (2005) Новейший вулканизм и углекислые воды Северного Кавказа. Современные методы геолого-геофизического мониторинга природных процессов на территории Кабардино-Балкарии. М.:ИФЗ РАН, 128-155.
2. Овчинников А.М. (1948) Основные принципы зональности минеральных вод Кавказа. Тр. МГРИ, XXIII. (Под ред. Белоусова В.В. и Захарова Е.Е.), М., Л.: Изд-во Мингео СССР, 139-150.
3. Прасолов Э.М. (1990) Изотопная геохимия и происхождение природных газов. Л.: "Недра", 283 с.
4. Cartigny P. and Marty B. (2013) Nitrogen Isotopes and Mantle Geodynamics: The Emergence of Life and the Atmosphere– Crust–Mantle Connection. Elements, (9), 359–366.

Изотопный и химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана после извержения 2011 г.

Ершов В.В.

Институт морской геологии и геофизики Дальневосточного отделения Российской академии наук, Южно-Сахалинск, Россия, E-mail: valery_ershov@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В работе приведены результаты гидрогеохимического исследования Южно-Сахалинского грязевого вулкана, которое было проведено спустя несколько месяцев после его извержения в 2011 г. Выполнено сравнение полученных данных с результатами исследований, проведенных до извержения вулкана – в 2009 и 2010 гг. При этом отдельное внимание уделено анализу данных, полученных в разных химико-аналитических лабораториях. Установлено, что имеются некоторые различия в гидрохимических показателях до и после извержения вулкана.

Isotopic and chemical composition of waters from the Yuzhno-Sakhalinsky mud volcano after the 2011 eruption

Ershov V.V.

Institute of Marine Geology and Geophysics, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia, E-mail: valery_ershov@mail.ru

ABSTRACT: The results of hydrogeochemical investigation of the Yuzhno-Sakhalinsky mud volcano, carried out several months after its eruption in 2011, are presented. The data obtained were compared with the results of investigations carried out before volcano eruption in 2009 and 2010. Special attention was given to the analysis of data obtained in various analytical laboratories. It was found that there are some differences in hydrogeochemical parameters before and after volcano eruption.

ВВЕДЕНИЕ

Грязевые вулканы – это геологические образования на поверхности Земли, которые обусловлены фокусированными потоками подземных флюидов из глубинных слоев земной коры [1, 6]. Предполагается, что они представляют собой особую категорию углеводородных просачиваний, гидравлически связанных с нефтегазоносными осадочными отложениями. В некоторых случаях грязевые вулканы располагаются непосредственно на крупных разрабатываемых углеводородных месторождениях. Грязевые вулканы широко распространены на планете и встречаются как на суше, так и на морском дне. Подавляющее большинство грязевых вулканов расположено в пределах двух планетарных подвижных поясов – Альпийско-Гималайского и Тихоокеанского. Общее число грязевых вулканов во всем мире точно неизвестно – по разным оценкам оно составляет от нескольких сотен до нескольких тысяч.

Грязевые вулканы периодически извергаются, выбрасывая большие объемы газов (преимущественно углеводородных) и минерализованных вод, смешанных с глиной и обломками пород, образуя так называемую «сопочную брекчию». Объемы брекчии, выброшенной при наиболее сильных извержениях грязевых вулканов Азербайджана, составляют порядка 10^6 кубометров. Извержения часто сопровождаются взрывом и

горением газов, смещениями и разрывами грунта, загрязнению окружающей среды экологически опасными элементами. Грязевулканические извержения оказывают негативное воздействие не только на региональную экосистему, но и могут вызывать значительный экономический ущерб, производя повреждения инженерных сооружений.

Деятельность грязевых вулканов обычно исследуется и описывается на геологических масштабах времени. Тогда как для прогноза опасных природных явлений и снижения риска бедствий важно понимать динамику грязевых вулканов на интервалах времени в единицы и десятки лет. Извержение представляет собой мобилизацию большого количества вещества на большое расстояние и за короткое время. Можно ожидать, что процессы подготовки и реализации извержения находят отражение в гидрохимическом режиме грязевого вулкана. Ответ на этот вопрос требует проведения длительных мониторинговых наблюдений – на протяжении нескольких десятилетий. К настоящему времени такого рода исследования отсутствуют. Однако для первых суждений по обсуждаемому вопросу полезно рассмотреть случаи, когда опробования грязевых вулканов проводились до и после их извержений. На Южно-Сахалинском грязевом вулкане проводился отбор проб воды для анализа изотопного

(август 2009 г.) и химического (сентябрь 2010 г.) состава [4]. В начале 2011 г. произошло относительно слабое извержение этого вулкана [5]. В начале июня 2011 г. было проведено массовое гидрохимическое опробование этого вулкана. Цель данной работы – анализ данных об изотопном и химическом составе вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана, полученных в 2011 г., и их сравнение с результатами предыдущих исследований.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Южно-Сахалинский грязевой вулкан (47,08° с. ш., 142,58° в. д.) расположен примерно в 18 км к северо-западу от г. Южно-Сахалинск. Вулкан приурочен к крупному субмеридиональному Центрально-Сахалинскому (Тынь-Поронай-скому) взбросо-надвику, по которому с запада на восток меловые отложения надвинуты на палеоген-неогеновые отложения. Считается, что разгрузка подземных вод на Южно-Сахалинском грязевом вулкане происходит из водоносного комплекса датско-туронских отложений [2]. Комплекс имеет широкое распространение в пределах Западно-Сахалинских

гор, образуя полосу протяжением более 500 км от широты р. Виахту на севере до широты г. Южно-Сахалинск на юге (примерно 51,5° с. ш. и 46,9° с. ш. соответственно). Водовмещающими породами являются песчаники с прослоями и линзами конгломератов, гравелитов, алевролитов и аргиллитов. Общая мощность комплекса достигает нескольких тысяч метров. Водоносный комплекс содержит подземные воды следующих типов: трещинные (свободные и напорные) и трещинно-жильные. Воды последнего типа приурочены к зонам дробления и интенсивной трещиноватости пород, связанных с разрывными тектоническими нарушениями. Изучены они очень слабо. В поднадвиговом крыле до глубин около 2 км погребены два водоносных комплекса: нижне-среднемиоценовых и верхнемиоценовых отложений. Теоретически они также могут давать свой вклад в водное питание Южно-Сахалинского вулкана. Здесь стоит отметить, что очаги большинства грязевых вулканов (например, Азербайджана, Керченско-Таманского региона) связаны с отложениями олигоцен-миоценового возраста.

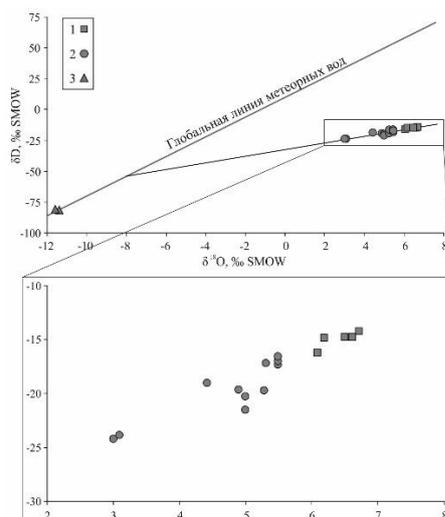


Рис. 1. Изотопный состав подземных вод в грифонах Южно-Сахалинского грязевого вулкана в 2011 и 2009 гг. (1 и 2 соответственно), а также из родника у подножия грязевого вулкана (3)

Химический анализ водных проб в 2010 г. проводился в «Межведомственном центре аналитического контроля состояния окружающей среды» (ДВФУ, г. Владивосток). Концентрация макро- и микроэлементов определялась на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000 (Shimadzu, Япония). Концентрация основных анионов и катионов определялась с помощью системы капиллярного электрофореза «Капель-105М» (Льюмэкс, Россия). Химический анализ водных проб в 2011 г. выполнялся в разных лабораториях, причем выборки проб частично пересекались. Одна партия проб была передана в

ДВФУ. Измеряемые гидрохимические показатели и методы их определения остались прежними. Другая партия проб была передана в лабораторию аналитической химии ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток). Концентрация макро- и микроэлементов определялась здесь на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500Duo (Thermo Scientific Corporation, США) и масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700x (Agilent Technologies, США). Изотопные отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H в водных пробах 2009 и 2011 г. определялись в лаборато-

рии стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН на масс-спектрометре Thermo Finnigan MAT 253.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Формальное сопоставление гидрохимических данных за 2010 и 2011 гг. показывает, что между ними есть заметные различия. После извержения – в 2011 г. – минерализация грязевулканических вод выше, чем в 2010 г. Медианное значение составляет 21,8 и 19,8 г/л соответственно. Если разложить эту разницу по компонентам химического состава, то хорошо видно, что в 2011 г. увеличилась концентрация Na, Cl, $\text{HCO}_3 + \text{CO}_3$, K. Для проб 2011 г. наблюдается более тяжелый изотопный состав (рис. 1). Очевидно, что есть несколько возможных сценариев динамики гидрогеохимического режима Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Сценарий 1: извержение вулкана не меняет его гидрогеохимического состояния, показатели химического состава вод остаются без изменения. Сценарий 2: извержение вулкана не меняет его гидрогеохимического состояния, но в силу разных причин, не связанных с извержением, показатели химического состава вод изменяют свои значения. Сценарий 3: извержение вулкана отражается на его гидрогеохимическом состоянии, показатели химического состава вод претерпевают изменения. Сценарий 4: извержение вулкана отражается на его гидрогеохимическом состоянии, но в силу разных причин показатели химического состава вод не изменяются.

Для нас наиболее интересным является сценарий 3. Сценарии 2 и 4 можно назвать ложноположительным и ложноотрицательным соответственно. Реализация этих сценариев может быть обусловлена такими факторами, как, например, погрешности химического анализа или смешение грязевулканических вод с метеорными водами. Межлабораторные сравнительные испытания показывают, что относительная погрешность химического анализа подземных вод составляет 10-25 % [3]. Существенную роль играет также используемый метод определения того или иного компонента. В нашем случае наблюдаются заметные различия в результатах химического анализа одних и тех же проб, выполненных разными методами и в разных лабораториях. Например, в аналитическом центре ДВФУ концентрации Mg, полученные методом КЭФ в среднем на 30 мг/л выше, чем концентрации Mg, полученные методом АЭС-ИСП. Эта разница составляет примерно 15 % от измеренной концентрации Mg.

Или, например, концентрации Na, полученные методом АЭС-ИСП в ДВГИ, как правило, на 400-800 мг/л меньше, чем концентрации Na, полученные методом АЭС-ИСП в ДВФУ. Эта разница составляет 5-15 % от измеренной концентрации Na. Более легкий изотопный состав водных проб 2009 г. может свидетельствовать о подмешивании метеорных вод в грязевой вулкан. Тогда различия гидрохимических показателей в 2010 и 2011 г. тоже можно попробовать объяснить подобным разбавлением метеорными водами. Однако концентрации SO_4 в 2010 и 2011 г. примерно одинаковы – в основном 5-30 мг/л. Тогда как наши более поздние наблюдения летом 2016 г. показали, что в грифонах с высокой долей метеорных вод (около 40 об. %) концентрация SO_4 достигает 300 мг/л. Отсюда можно полагать, что обсуждаемый фактор не играет главной роли в различиях химического состава проб 2010 г. от проб 2011 г.

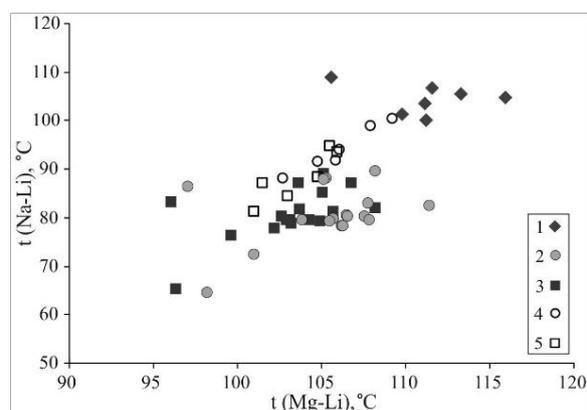


Рис. 2. Расчетные пластовые температуры вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Вычисления сделаны по Mg-Li и Na-Li геотермометрам с использованием данных, полученных разными методами и в разных лабораториях: 1 – 2011 г., АЭС-ИСП, ДВГИ; 2 – 2011 г., АЭС-ИСП, ДВФУ; 3 – 2011 г., КЭФ, ДВФУ; 4 – 2009 г., АЭС-ИСП, ДВФУ; 5 – 2009 г., КЭФ, ДВФУ

С помощью Mg-Li и Na-Li геотермометров [7] сделана оценка температуры формирования вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана для проб 2010 и 2011 гг. (рис. 2). Диапазон температур по совокупности геотермометров составляет 75-110 °C. Хорошо видно, что температурные оценки, полученные по данным из лаборатории ДВГИ, заметно отличаются от остальных оценок. Вероятно, их следует считать несколько завышенными. Это еще раз показывает большую роль конкретной химико-аналитической лаборатории в получаемых результатах исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы данные об изотопном и химическом составе вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана, полученные в 2011 г. Отбор проб был проведен спустя несколько месяцев после извержения вулкана. Предыдущее опробование вулкана проводилось в 2009 и 2010 гг. Сопоставление данных показало, что часть гидрохимических показателей имеет определенные различия до и после извержения вулкана. Следовательно, в перспективе возможно получить показатели-предикторы для прогноза динамики грязевулканической деятельности. Химический анализ водных проб выполнялся в разных химико-аналитических лабораториях и с использованием разных методов. Это является аналогом распространенной ситуации, когда гидрохимические данные по какому-либо вулкану получают разные исследователи. Показано, что для одних и тех же проб значения ряда показателей, определенных разными методами и в разных лабораториях, имеют достаточно сильные отличия. Другим фактором, влияющим на результаты гидрогеохимических исследований, является разбавление грязевулканических вод метеорными водами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Рахманов Р.Р. Атлас грязевых вулканов мира. – Баку: «Nafta-Press», 2015. – 322 с.
2. Гидрогеология СССР. Том XXIV. Остров Сахалин / ред. Е.Г. Чаповский, О.В. Равдоникас. – М.: Недра, 1972. – 344 с.
3. Горяева Л.И. Проверка квалификации аккредитованных экоаналитических лабораторий по определению минерального состава воды природной // Стандартные образцы. – 2010. – № 1. – С. 22-32.
4. Ершов В.В., Никитенко О.А. Изотопный и химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по результатам опробования 2009 и 2010 годов) // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2017. – № 4-1. – С. 110-120.
5. Прытков А.С., Василенко Н.Ф., Ершов В.В. Моделирование извержения Южно-Сахалинского грязевого вулкана в 2011 г. по данным GPS наблюдений // Тихоокеанская геология. – 2014. – № 3. – С. 79-87.
6. Mazzini A., Etiope G. Mud volcanism: An updated review // Earth-Science Reviews. – 2017. – V. 168. – P. 81-112.
7. Verma S.P., Pandarinath K., Santoyo E. SolGeo: A new computer program for solute geothermometers and its application to Mexican geothermal fields // Geothermics. – 2008. – V. 37. – P. 597-621.

Поступление трития в снежный покров мерзлотных ландшафтов бореальной зоны Восточной Сибири

Макаров В.Н.

*Институт мерзлотоведения Сибирского отделения РАН, Россия 677010, Якутск, ул. Мерзлотная 36;
E-mail: Makarov@mpi.ysn.ru*

АННОТАЦИЯ. В работе рассмотрены результаты изучения распределение радиоактивного изотопа водорода – трития в снежном покрове мерзлотных ландшафтов бореальной зоны Восточной Сибири. Поступление трития в окружающую среду региона и накопление изотопа в снежном покрове происходит в результате регионального атмосферного переноса и примерно в три раза превышает концентрацию изотопа в снежном покрове Южного полюса. Наблюдается зависимость между концентрацией трития в снежном покрове и численностью населения селитебных зон.

The arrival of tritium in the snow cover of permafrost landscapes of the boreal zone of Eastern Siberia

Makarov V.N.

*Permafrost Institute, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia 677010, Yakutsk, st. Frozen, 36
;E-mail:Makarov@mpi.ysn.ru*

ANNOTATION. The results of the study of the distribution of the radioactive isotope of hydrogen - tritium in the snow cover of the permafrost landscapes of the boreal zone of Eastern Siberia are considered. The release of tritium into the environment of the region and the accumulation of the isotope in the snow cover occurs as a result of regional atmospheric transport and is approximately three times higher than the concentration of the isotope in the snow cover of the South Pole. There is a relationship between the concentration of tritium in the snow cover and the population of residential areas.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование геохимии радионуклидов ^3H в экосистемах является одной из фундаментальных задач экологической геохимии и имеет высокую научную значимость. Естественная миграция трития в окружающей среде происходит в основном результате регионального атмосферного переноса и частично за счет поступления из природных геологических объектов – месторождений углеводородов. Техногенный тритий появился в окружающей среде в результате испытаний ядерного оружия и использования атомной энергии в мирных целях. В настоящее время не существует эффективных мер улавливания трития, поэтому он практически целиком поступает в природные экосистемы. Концентрацию трития обычно выражают в триевых единицах - ТЕ, которые определяются как один атом трития на 10^{18} водородных атомов ($^3\text{H}/\text{H} = 10^{-18}$) и составляют около 0,12 Бк/л. Глобальная распространенность трития, сравнительно большой период полураспада и более высокая биологическая активность, чем у большинства других гамма- и бета-излучающих изотопов, делают тритий генетически значимым изотопом [5]. Тритий присутствует во всех природных средах: в атмосферном возду-

хе, водах, почве, растительности, снежном покрове. Анализ снежного покрова является одним из компонентов определения содержания трития в атмосфере. Одна проба, отобранная по всей высоте снежного покрова, дает представление о загрязнении за весь период – 6 месяцев, от установления снежного покрова (начало октября) до момента отбора пробы (конец марта). Таежный покров, постоянный антициклон, рекордно низкая влажность, редкие очаги техногенеза создали в Якутии чистый, сухой и прозрачный воздух идеальный для изучения геохимии снежного покрова фоновых районов.

Результаты исследований позволят понять особенности миграции трития и могут быть использованы для оптимизации радиэкологического мониторинга окружающей среды. Исследование геохимии радионуклидов ^3H в экосистемах является одной из фундаментальных задач практической геохимии и имеет высокую научную значимость.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

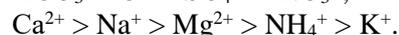
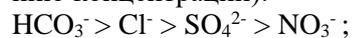
Изучение трития в снежном покрове проведено в 2013 г. в ходе наблюдений по маршруту протяженностью 1200 км. Маршрутные наблюде-

ния проведены в пределах бореальной зоны Восточной Сибири, в районах распространения широтно-зональных среднетаёжных мерзлотных ландшафтов, по большей мере не затронутых прямым антропогенным воздействием. Пункты наблюдений располагались на расстоянии 150-200 м от автодороги, расстояние между точками по маршруту составляло 50-100 км. В каждом пункте проводилось 5-6 измерений высоты снежного покрова и определений его плотности, измерялась температура воздуха и снега на поверхности и на почве. Пробы снега на химический анализ отбирали на всю глубину снежного покрова перед началом периода снеготаяния. Снеговую воду очищали от механических загрязнений путем фильтрования через бумажный фильтр «Синяя лента» и хранили в закрытых стеклянных емкостях. Пробы анализировали на тритий в Национальном институте изучения окружающей среды (Япония) с использованием низкофоновой жидкостной сцинтилляционной системы (LSC-LB3 Aloka Co., Ltd.) Химический анализ снеговой воды выполнен в лаборатории геохимии криолитозоны ИМЗ СО РАН (аналитики Л. Ю. Бойцова, Р. М. Петухова и О. В. Шепелева).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Средняя температура воздуха по маршруту колебалась в пределах -11,9 -22,5 °С. Диапазон изменения температура воздуха в пунктах наблюдений составлял от -5,0 до -42,2 °С. Температура снега на поверхности почвы была постоянно отрицательной: от -1,0 до -20,3 °С, в среднем -13,3 °С. На большей части региона снежный покров залегает в течение 220-250 дней в году. Высота снежного покрова вследствие антициклонального режима погоды сравнительно невелика. Характерной особенностью снежного покрова региона является небольшая плотность. Снег выпадает очень сухой и мало уплотняется в течение зимы. В марте его плотность перед началом снеготаяния составляет 0,150 г/см³. Концентрация пылевых частиц в снежном покрове незначительна, в среднем 0,007 г/л. По величине минерализации снеговые воды ультрапресные, с диапазоном колебания в пределах одного порядка 6,69 – 9,24 мг/л.

Для снежного покрова характерно следующее соотношение макрокомпонентов (по уменьшению концентрации):



Распределение макрокомпонентов химического состава снежного покрова типично для континентальных районов и подчиняется общей гид-

рохимической закономерности, в соответствии с которой, первым анионом пресных и ультрапресных вод является HCO_3^- . По химическому составу снеговые воды гидрокарбонатные натриево-кальциевые.

Величина рН в снежном покрове характерна для фоновых атмосферных осадков и колеблется в пределах 5,14-6,29.

Концентрация трития в снежном покрове изменяется в диапазоне 8-70 ТЕ, при среднем значении 32 ТЕ (таблица).

Таблица 1. Параметры снежного покрова среднетаёжных мерзлотных ландшафтов (абс. отм. 97-363 м)

| Параметры | t, °С | | Высота снега, см | Плотность снега, г/см ³ | Т, ТЕ |
|-----------|--------|---------------|------------------|------------------------------------|----------|
| | Воздух | Снег на почве | | | |
| От | -11,6 | -4,7 | 22,0 | 0,112 | 8,0±1,5 |
| До | -42,2 | -20,3 | 44,0 | 0,175 | 70,0±5,8 |
| Сред. | -22,5 | -13,3 | 32,0 | 0,150 | 32,0±4,0 |

Эти значения примерно в три раза полученных в этом регионе конце XX века и планетарного фона, содержания изотопа в снежном покрове Южного полюса – эталоне чистого снега. Так, концентрация трития в снежном покрове Земли Адели (Антарктида) составляла в среднем 11,3 ТЕ [6]. В снежном покрове бореальной зоны Восточной Сибири техногенные источники изотопа полностью отсутствуют и повышение концентрации трития обусловлено его миграцией при региональном западном атмосферном переносе и частично за счет поступления из природных геологических объектов – месторождений углеводородов. Техногенные источники изотопа – селитебные и промышленные зоны в Восточной Сибири расположены на значительных расстояниях друг от друга, небольшие по размерам и не влияют на региональные значения ³H.

Уровень средней концентрации ³H в среднетаёжных ландшафтах бореальной зоны Восточной Сибири – 32 ТЕ, аналогичен концентрации трития (27-34 ТЕ) в снежном покрове ландшафтов горных пустынь хребта Сунтар-Хаята (а.о. 2600-2700 м) и, по-видимому, значения ³H около 30 ТЕ характерны как для среднетаёжных, так и для горных ландшафтов Восточной Сибири. Среднее содержание изотопа трития в речных водах региона – 19 ТЕ (диапазон 16-23 ТЕ), примерно на 30% ниже, чем в снежном покрове

[1]. Тритий, поступающий из атмосферы и накапливающийся в снежном покрове, является основным источником ^3H для речных вод, особенно в период половодья, когда наблюдается максимальное содержание изотопа в реках.

Анализ содержания трития в толще снега показал, что он в основном накапливается в среднем и нижнем горизонтах снежного покрова. Вероятно, при этом большую роль играют процессы изотопного фракционирования, происходящие на границе твердой и газообразной фаз под влиянием изменения физико-химических параметров [2, 4]. В тоже время преимущественное присутствие трития в тех или иных горизонтах снежного покрова находится в зависимости от подстилающего субстрата. На почвенной поверхности более легкие изотопы водорода обогащают верхние слои снега в которые поступают и загрязнители (SO_4^{2-}), а более тяжелый изотоп – тритий, накапливается в нижних горизонтах снежного покрова. На водоемах, где снег лежит на поверхности льда, т. е. на относительно более теплом, чем почвы субстрате, более интенсивный, чем на почвах массоперенос, привносит в нижние горизонты снежного покрова из минерализованного льда сульфат-ион и легкие изотопы водорода оттесняя тритий в вышележащие слои снега.

Распределение трития и сульфат-иона в снежном покрове существенно различается. Основным источником сульфатов в атмосфере региона являются техногенные выбросы [3], в то время как для трития преобладает региональный атмосферный перенос.

Корреляционный анализ показал существование значимых корреляционных связей в снежном покрове между величиной минерализации, рН, большинством макрокомпонентов (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) и соединениями азота (NO_3^- , NO_2^- и NH_4^+), главными компонентами химического состава снега. У трития отсутствуют значимые корреляционные связи с макрокомпонентами химического состава снега. Очевидно, характер поступления изотопа из атмосферы в снежный покров региона иной, чем у главных ионов и мало зависит от локальных источников.

В техногенных (селитебных) ландшафтах химический состав снежного покрова заметно отличается от природных значений. Концентрации нитритов, аммония, сульфатов, гидрокарбонатов, кальция и магния возрастают в 2-6 раз. Степень техногенного накопления макрокомпонентов в снежном покрове максимальна для нитритов и уменьшается в ряду:

$\text{NO}_2^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+$, $\text{Ca}^{2+} > \text{HCO}_3^-$, Mg^{2+} .

Концентрация трития в снежном покрове селитебных зон региона изменяется в пределах 13-64 ТЕ. Среднее содержание трития равно 35 ТЕ, примерно на 10% выше, чем в природных ландшафтах бореальной зоны. Редкие селитебные зоны в регионе исследований представлены двумя крупными для Восточной Сибири городами (Якутск и Мирный) и небольшими городами и селами с численностью жителей от 6 до 10 тыс. человек. Наблюдается определенная зависимость между численностью населения (увеличением количества источников изотопа) и концентрацией трития в снежном покрове селитебных зон (рисунок).

В селитебных зонах региона некоторое количество трития поступает в окружающую среду из научно-исследовательских центров (Якутск, Мирный), медицинских учреждений и промышленных предприятий, производящих различного рода исследования и работы с применением искусственного трития, из свалок хозяйственных отходов. Этот изотоп используется для производства жидкокристаллических электронных табло, при изготовлении некоторых люминофоров, которые применяются в люминесцентных лампах, электронно-лучевых трубках, для изготовления рентгеновских экранов и др., поступающих затем в отходы. Так объём люминесцентных ламп в отходах производства предприятия «Мирнинский ГОК АЛРОСА» только за один год составляет 2,027 т (2005 г.). В г. Якутске ежегодно предприятиями сдается на утилизацию 50-60 тыс. люминесцентных ламп. Источники трития, существующие в селитебных зонах Восточной Сибири влияют на небольшую территорию, но иногда могут давать повышенные удельные активности, т.к. тритий сразу же включается в атмосферную воду и все, что было в выбросе, выпадет тут же на месте, на небольшом пространстве.

ВЫВОДЫ

Поступление трития в окружающую среду бореальной зоны Восточной Сибири и накопление изотопа в снежном покрове происходит путем естественной миграции в результате регионального атмосферного переноса и частично за счет поступления из природных геологических объектов. Тритий, поступающий из атмосферы и накапливающийся в снежном покрове, является основным источником изотопа для речных вод. Техногенные источники трития в регионе – селитебные и промышленные зоны не влияют на региональные значения ^3H . Среднее содержание трития в снежном покрове селитебных зон Восточной Сибири составляет 35 ТЕ, при-

мерно на 10% выше, чем в природных среднетазежных ландшафтах. Наблюдается зависимость между концентрацией трития в снежном покрове и численностью населения селитебных зон за счет увеличения количества источников изотопа в городах и промышленных зонах. Ис-

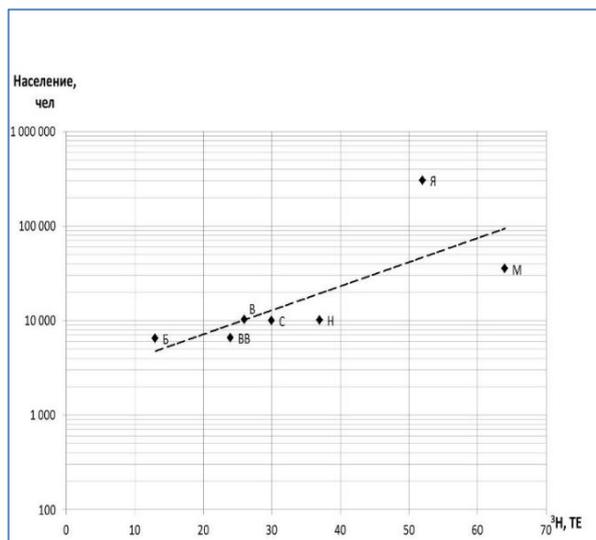


Рис. 1. Зависимость между численностью жителей селитебных зон и концентрацией ^3H в снежном покрове

Населенные пункты: Б – Бердигестях, В – Виллойск, ВВ – Верхневиллойск, М – Мирный, Н – Нюрба, С – Сунтары, Я – Якутск

точники трития, существующие в более крупных населенных пунктах Восточной Сибири (Мирный, Якутск и другие) влияют на небольшую территорию, но в некоторых случаях могут давать локальные повышенные удельные активности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей природной среды Республики Саха (Якутия) в 2014 году». - Ижевск: ООО «Принт». - 2015, 304 с.
2. Котляков В.М., Гордиенко Ф. Г. (1982) Изотопная и геохимическая гляциология. – Л.; Гидрометеоздат, 288 с.
3. Макаров В.Н., Федосеев Н.Ф., Федосеева В.И. (1990) Геохимия снежного покрова Якутии. Якутск: Ин-т мерзлотоведения СО А СССР, 152 с.
4. Федосеева В.И. (2003) Физико-химические закономерности миграции химических элементов в мерзлых грунтах и снеге. – Якутск: Издательство Института мерзлотоведения СО РАН, 140 с.
5. Arjun Makhijani, Brice Smith and Michael C. Thorne. (2007) Health Risks of Tritium: The Case for Strengthened Standards, Science for Democratic Action, Vol. 14, No. 4, 1-12.
6. Ravoire J., Lorius C e.a. (1970) Tritium content in a firn core from Antarctica. – J. Geophys. Res., v. 75, N 5722, 479-480.

Радионуклиды в природных водах Новосибирской городской агломерации

Новиков Д.А., Дульцев Ф.Ф., Сухорукова А.Ф., Максимова А.А., Черных А.В., Деркачев А.С.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия,

E-mail: NovikovDA@ipgg.sbras.ru

АННОТАЦИЯ: Впервые приводятся результаты изучения распределения ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra и ^{222}Rn в природных водах Новосибирской городской агломерации. Особенности гидрогеологического строения предопределили существующую гидравлическую взаимосвязь водоносных комплексов четвертичных, неогеновых и палеогеновых отложений, верхнедевонско-нижнекаменноугольных пород и верхнепалеозойских гранитов. По химическому составу установлено 25 химических типов вод при доминировании $\text{HCO}_3\text{ Mg-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{ Na-Mg-Ca}$ и $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{ Na-Mg-Ca}$ с величиной общей минерализации от 127 до 1848 мг/дм³ и содержанием кремния от 0,14 до 11,77 мг/дм³. Они характеризуются pH от нейтральных до щелочных (6,9 – 9,5). Величины Eh варьируют от восстановительных -157 мВ ($\text{O}_2\text{ раств.} = 0,3\text{ мг/дм}^3$) до окислительных +280 мВ ($\text{O}_2\text{ раств.} = 19,4\text{ мг/дм}^3$). Концентрации природных радионуклидов в водах составляют (мг/дм³): ^{238}U ($9,8 \cdot 10^{-8} - 6,5$), ^{232}Th ($1,9 \cdot 10^{-7} - 5,6 \cdot 10^{-4}$), ^{226}Ra ($1,6 \cdot 10^{-12} - 3,7 \cdot 10^{-7}$). Активность водорастворенного радона (^{222}Rn) варьирует в интервале от 0 до 43764 Бк/дм³. $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ отношение составляет $4,20 \cdot 10^{-5} - 2,96$. Природа радиоактивности изученных объектов в основном связана с ураном, поскольку воды характеризуются окислительными параметрами геохимической среды. Наиболее высокие концентрации радионуклидов характеризуют водные ореолы рассеяния Пригородного месторождения урановых руд.

Radionuclides in the natural waters of the Novosibirsk agglomeration

Novikov D.A., Dultsev F.F., Sukhorukova A.F., Maksimova A.A., Chernykh A.V., Derkachev A.S.

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia,

E-mail: NovikovDA@ipgg.sbras.ru

ABSTRACT: The results of studying the distribution of ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , and ^{222}Rn in natural waters of the Novosibirsk city agglomeration are presented for the first time. The features of the hydrogeological structure predetermined the existing hydraulic relationship between the aquifers of the Quaternary, Neogene, Paleogene, Upper Devonian-Lower Carboniferous rocks and Upper Paleozoic granites. According to the chemical composition, 25 types of natural waters were established with dominance of Mg-Ca HCO_3 , Na-Mg-Ca HCO_3 and Na-Mg-Ca $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$ with TDS ranged from 127 to 1848 mg/dm³. Silicon content varies from 0.14 to 11.77 mg/dm³. pH varies from neutral to alkaline (6.9 - 9.5). Eh values range from reductive -157 mV (dissolved $\text{O}_2 = 0.3\text{ mg/dm}^3$) to oxidative +280 mV (dissolved $\text{O}_2 = 19.4\text{ mg/dm}^3$). Concentrations of natural radionuclides in waters are (mg/dm³): ^{238}U (from $9.8 \cdot 10^{-8}$ to 6.5), ^{232}Th (from $1.9 \cdot 10^{-7}$ to $5.6 \cdot 10^{-4}$) and ^{226}Ra ($1.6 \cdot 10^{-12}$ to $3.7 \cdot 10^{-7}$). The content of radon-222 range from 0 to 43764 Bq/dm³. The ratio of $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ is $4.20 \cdot 10^{-5} - 2.96$. The radioactivity of the studied objects is mainly associated with uranium, because the geochemical environment are characterized by the oxidizing parameters. The highest concentrations of radionuclides characterize the water dispersion halos of the Prigorodny uranium ore deposit.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно п. 1 статьи 43 Водного кодекса РФ для целей питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения должны использоваться защищенные от загрязнения и засорения поверхностные водные объекты и подземные водные объекты, пригодность которых для указанных целей определяется на основании санитарно-эпидемиологических заключений. Научный комитет ООН по воздействию атомной радиации (UNSCEAR) оценил, что воздействие естественных источников вносят более 98% дозы облучения населения. Естественная радиоактивность природных вод вызывает в мире

большой интерес к радиологическому качеству питьевой воды.

На территории Новосибирской городской агломерации (НГА) комплексные радиохимические исследования природных вод ранее никогда не проводились. Имеются разрозненные гидрогеохимические данные разных лет, полученные во время поисково-разведочных работ на воды хозяйственно-питьевого назначения, включая минеральные радоновые или материалы, полученные при массовых поисках урана. Наибольший вклад в изучение гидрогеологических условий региона внесли И.П. Карпицкий, Е.К. Вериги, В.С. Кусковский, Г.Л. Самсонов,

Н.К. Ахмеджанова, С.В. Шабанов, И.П. Карпинский, П.Л. Макидон, Т.В. Терехова, Е.П. Виценко, Б.Л. Врабий, Н.Н. Бусоргина, М.Н. Козлова, В.П. Мочалов и многие другие [2-3]. Последние результаты гидрологических и гидрогеологических исследований приведены в работах [4-6, 11].

В настоящей работе впервые приводятся результаты обобщения архивных и новых данных по распределению ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra и ^{222}Rn в природных водах НГА. В полевой сезон 2019 г. были изучены водопункты в пределах (рис. 1): зоны распространения пород юргинской свиты

(D₃jur): I – с. Верх-Тула, II – ст. Геодезическая; Новосибирского гранитного массива: III – южной части, IV – северной части; V – зоны развития пород бещеульской свиты (N₁bš); Колыванского гранитного массива: VI – южной части и VII – северной части. Особенности гидрогеологического строения города Новосибирска предопределили гидравлическую взаимосвязь водоносных комплексов четвертичных, неогеновых и палеогеновых отложений, верхнедевонско-нижнекаменноугольных пород и верхнепалеозойских гранитов.

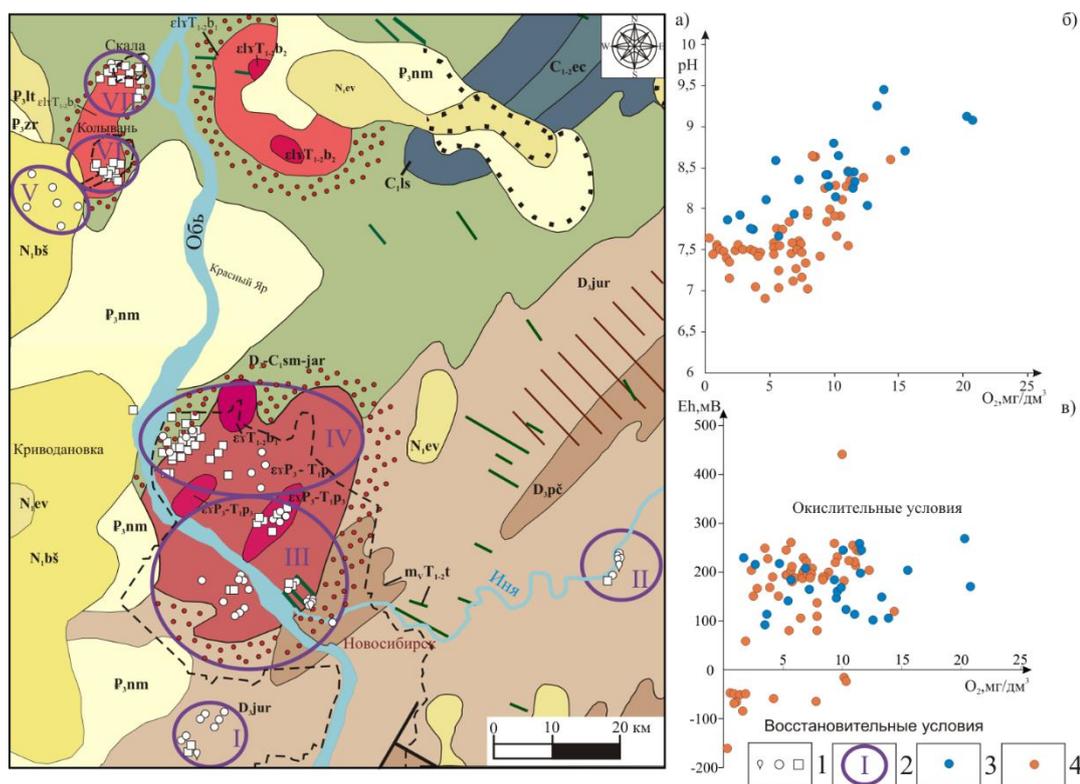


Рис. 1. Местоположение изученных объектов (а) и зависимость pH (б) и Eh (в) от содержания растворенного O₂ в природных водах Новосибирской городской агломерации.

1 – изученные водопункты: источники, поверхностные воды, скважины; 2 – группы изученных объектов; природные воды: 3 – поверхностные; 4 – подземные

ГЕОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

Изученные природные воды НГА пресные и ультрапресные преимущественно HCO₃ Mg-Ca, HCO₃ Na-Mg-Ca и SO₄-HCO₃ Na-Mg-Ca состава (наименование химических типов дано в соответствии с формулой М.Г. Курлова, от 10 %-экв.) с величиной общей минерализации от 127 до 1848 мг/дм³. Большинство изученных вод характеризуется соленостью, не превышающей 1 г/дм³, что связано с формированием их химического состава за счет инфильтрации атмосферных осадков. Отмечается закономерный рост основных солеобразующих компонентов (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, Cl⁻, NO₃⁻ и SO₄²⁻) с увеличением общей минерализации природных

вод в четкой корреляции с их химическим типом.

Геохимические параметры (pH, Eh и O₂) контролируются в первую очередь условиями залегания природных вод и характером их водообмена, что хорошо иллюстрируется полученными данными (см. рис. 1б-в). Изученные воды характеризуются pH от нейтральных до щелочных (6,9 – 9,5). Величины Eh варьируют от восстановительных -157 мВ (O₂ раств. = 0,3 мг/дм³) до окислительных +280 мВ (O₂ раств. = 19,4 мг/дм³). Среди подземных вод особый интерес представляют объекты с восстановительной средой, поскольку они характеризуют воды фонового состава без разбавления их поверхностными и водами зоны подтопления. К таким

можно отнести воды Святого источника в с. Верх-Тула для которых Eh изменяется в интервале -157,4 – -44,9 мВ при содержании O_2 раств. $0,5 - 1,4$ мг/дм³.

Поверхностные воды (речные, озерные и затопленные карьеры) имеют преимущественно SO_4-HCO_3 Na-Mg-Ca и HCO_3 Mg-Ca состав с величиной общей минерализации $214 - 789$ мг/дм³. Они в основном слабощелочные с рН = 8,4 и окислительными условиями геохимической обстановки с Eh +96,2 – +280 мВ и средними содержаниями O_2 раств. = $10,4$ мг/дм³ и Si = $1,7$ мг/дм³. По отношению Si/Na > 0,3 резко отличаются воды рек Каменка, Камышенка и Скалушка в которых можно предполагать высокую долю подземного питания. В большинстве случаев Si/Na < 0,1, а содержание Si = $0,1 - 1,8$ мг/дм³.

Подземные воды (источники, скважины и разрабатываемые карьеры) по составу в основном HCO_3 Mg-Ca, HCO_3 Na-Mg-Ca и SO_4-HCO_3 Na-Mg-Ca с величиной общей минерализации от 127 до 1848 мг/дм³. По величине рН доминируют нейтральные с окислительно-восстановительным потенциалом Eh от -157 до +280 мВ, величиной O_2 раств. $0,3 - 14,2$ мг/дм³ и содержанием Si $0,3 - 11,8$ мг/дм³, при среднем значении $6,2$ мг/дм³. Они значительно различаются по величинам геохимических коэффициентов (Ca/Na, Ca/Mg, Ca/Si, Mg/Si, Na/Si, Si/Na, rNa/rCl и SO_4/Cl), позволяющих проследить источники поступление элементов при формировании их состава. Например, подземные воды зоны трещиноватости гранитов карьеров «Борок», «Скала» и «Новобибеевский» за счет процессов длительного взаимодействия в системе вода – порода характеризуются превышением значений Na/Si (2,9-7,7) над Mg/Si (2,4-4,4), пониженными значениями Ca/Mg (2,5-5,5), Ca/Na в среднем 2,7 и Ca/Si (7,9-18,9). Гидрогеохимический мониторинг радоновых вод скважины Городской клинической больницы № 34 выявил рост отношений Na/Si (3,9-5,1) и Mg/Si (4,0-5,2) за счет более высокой степени гидрогеологической закрытости недр. Сравнительный анализ подземных вод Святого источника в с. Верх-Тула и Инских источников зоны распространения пород юргинской свиты (D₃jur) также показал существенные отличия. Так, средние значения отношений Na/Si = 6,0 и Mg/Si = 7,2 в водах Святого источника значительно выше, чем в Инских источниках, где они составляют 1,1 и 2,2 соответственно. Эти различия становятся еще больше при рассмотрении микрокомпонентного состава. Так, например, содержания Mn отличаются на два мате-

матических порядка, составляя $0,63 - 0,69$ мг/дм³ в первом случае и $5,2 \cdot 10^{-5} - 5,3 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ во втором. Схожие тенденции установлены по концентрациям: Co, Ni, Zn, Ga, As, Sr, Mo, Rh, Sn, Ba, U и др.

ПРИРОДНЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ В ВОДАХ

Изученные природные воды НГА характеризуются в основном окислительной геохимической обстановкой и как следствие природа их радиоактивности связана с ураном (²³⁸U), концентрации которого достигают до $6,5$ мг/дм³ (рис. 2а). Торий (²³²Th) в основном мигрирует в восстановительных условиях и поэтому его содержания незначительны и составляют $1,9 \cdot 10^{-7} - 5,6 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³ (рис. 2б). Радий (²²⁶Ra), концентрации которого составляют $1,6 \cdot 10^{-12} - 3,7 \cdot 10^{-7}$ мг/дм³ (рис. 2в) и его дочерний продукт радиоактивного распада радон (²²²Rn) представляет наибольшую опасность для здоровья населения и считается второй наиболее распространенной причиной рака легких после курения сигарет. Ввиду незначительной глубины залегания источников эманации радона (гранитных массивов) в природных водах НГА отмечаются концентрации, достигающие местами 43764 Бк/дм³ (рис. 2г). Рассмотрим особенности распределения радионуклидов в изученных группах (I-VII) природных вод НГА (см. рис. 1а).

Первая группа объектов (I) расположена в левобережье реки Обь. Здесь под четвертичными отложениями развита юргинская свита (D₃jur), представленная песчаниками в составе обломочного материала которых преобладают карбонатные породы. Средняя и верхняя части представлены более хорошо сортированными песчаниками, алевролитами и аргиллитами. Концентрации природных радионуклидов в водах составляют (мг/дм³): ²³⁸U ($2,7 \cdot 10^{-6} - 7,1 \cdot 10^{-3}$), ²³²Th ($7,0 \cdot 10^{-6} - 8,0 \cdot 10^{-6}$), ²²⁶Ra (в среднем $2,2 \cdot 10^{-10}$). Активность радона (²²²Rn) варьирует в интервале от 0 до 66 Бк/дм³.

Инские источники (группа II) изучены в правобережье реки Обь, где под толщей четвертичных отложений распространена юргинская свита, представленная только ее верхней частью - переслаиванием глинистых сланцев, песчаников, алевролитов и аргиллитов в верхней части и чередованием черных глинистых сланцев, мелкозернистых песчаников, алевролитов и аргиллитов. Содержания радионуклидов в водах (мг/дм³): ²³⁸U ($2,8 \cdot 10^{-3} - 4,1 \cdot 10^{-3}$), ²³²Th ($2,4 \cdot 10^{-6} - 1,2 \cdot 10^{-5}$), ²²⁶Ra ($3,8 \cdot 10^{-10} - 4,9 \cdot 10^{-10}$). Активность радона (²²²Rn) составляет $7 - 149$ Бк/дм³.

Новосибирский гранитоидный массив представлен двумя фазами. Первая сложена биотитовыми и роговообманково-биотитовыми мон-

цогранитами, реже граносиенитами, гранитами и гранодиоритами. Вторая фаза представлена мелкими штокообразными телами и дайками. В южной части гранитного массива изучена третья группа объектов (III). Концентрации радионуклидов в водах составляют (мг/дм³): ²³⁸U (9,8·10⁻⁸–9,3·10⁻²), ²³²Th (9,6·10⁻⁷–5,1·10⁻⁵), ²²⁶Ra (4,9·10⁻¹⁰–1,7·10⁻⁸). Активность радона (²²²Rn) изменяется от 0 до 1216 Бк/дм³.

Четвертая группа (IV) расположена в северной части Новосибирского гранитного массива в зоне контакта с песчано-глинистыми осадками пачинской и юргинской свит. Содержания радионуклидов в водах (мг/дм³): ²³⁸U (1,1·10⁻¹⁰–9,8·10⁻²), ²³²Th (1,3·10⁻⁶–3,4·10⁻⁵), ²²⁶Ra (1,6·10⁻¹²–3,5·10⁻⁷). Активность радона (²²²Rn) составляет 0–892 Бк/дм³.

Пятая группа (V) расположена близ города Новосибирска. Под толщей четвертичных отложений распространена бещеульская свита

(N₁bš), представленная преимущественно глинами и алевролитами с прослоями песков. Концентрации радионуклидов составляют (мг/дм³): ²³⁸U (5,4·10⁻⁴–5,0·10⁻³) и ²³²Th (1,8·10⁻⁶–3,4·10⁻⁶). Активность радона (²²²Rn) изменяется от 0 до 84 Бк/дм³.

Шестая и седьмая группы приурочены к Барлакскому гранит-лейкогранитовому мезоабиссальному комплексу (Колыванскому гранитному массиву). В его южной части (группа VI) содержания радионуклидов в водах составляют (мг/дм³): ²³⁸U (1,3·10⁻⁴–0,24), ²³²Th (2,2·10⁻⁷–1,3·10⁻⁵), ²²⁶Ra (6,0·10⁻¹⁰–1,3·10⁻⁷). Активность радона (²²²Rn) варьирует от 0 до 25220 Бк/дм³. В северной части Колыванского гранитного массива (группа VII) концентрации радионуклидов в водах равны (мг/дм³): ²³⁸U (5,8·10⁻⁶–6,5), ²³²Th (7,1·10⁻⁷–3,9·10⁻⁵), ²²⁶Ra (2,7·10⁻⁹–3,7·10⁻⁷). Активность радона (²²²Rn) составляет от 1 до 43764 Бк/дм³.

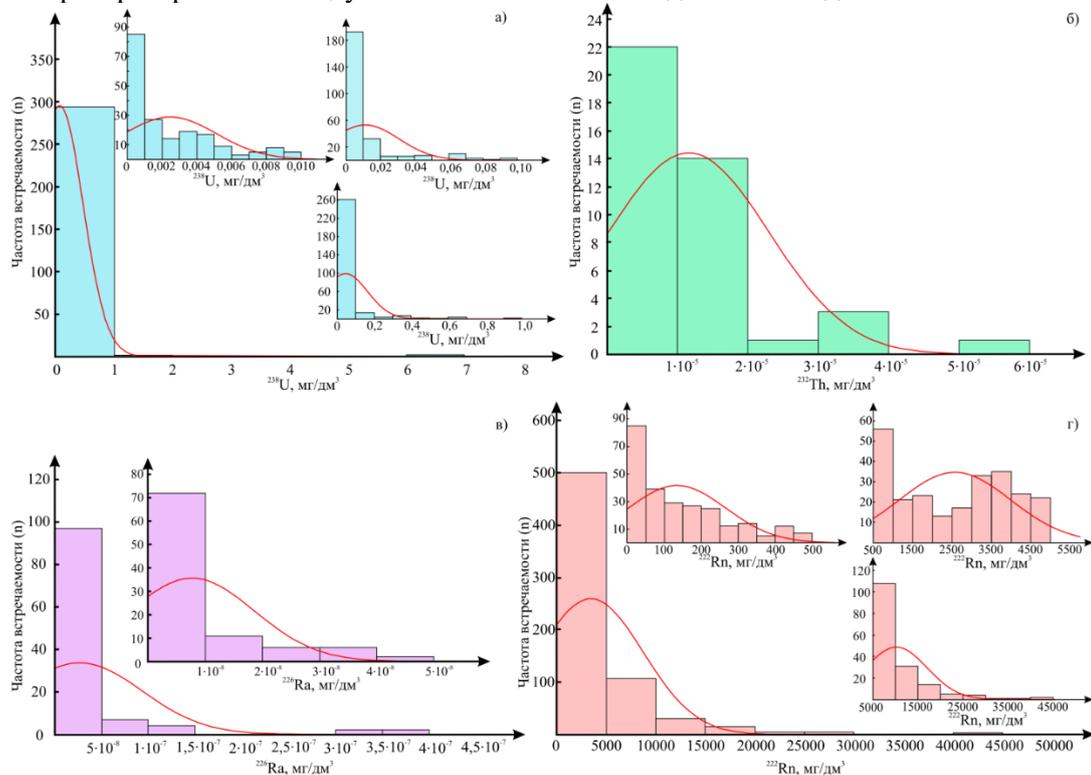


Рис.2. Распределение урана (а), тория (б), радия (в) и радона (г) в природных водах НГА

Содержания урана и тория в водах в первую очередь контролируются их распространением в водовмещающих отложениях. В изученных геологических объектах НГА их концентрации варьируют в следующих пределах (г/т) [1]: в породах юргинской свиты ²³⁸U = 1,6 – 2,7 и ²³²Th = 5,6 – 11,7; в гранитах Новосибирского массива ²³⁸U = 2,3 – 13,8 и ²³²Th = 4,6 – 28,0; в гранитах Колыванского массива ²³⁸U = 6,1 – 47,2 и ²³²Th = 15,5 – 37,7 соответственно.

Уран мигрирует в окислительных обстановках преимущественно в виде анионных комплексов UO₂(CO₃)₃⁴⁻ и UO₂(CO₃)₂²⁻, в меньшей степени (< 1% от общего содержания) в виде Ca₂UO₂(CO₃)₃(aq) и CaUO₂(CO₃)₃²⁻ [8]. Экспериментальные и теоретические исследования форм, растворимости и сорбции тория в водах с низкой ионной силой говорят о том, что он может находиться в форме ThO₂ или Th(OH)₃CO₃⁻ [8-9, 12]. В природных водах концентрации радия ограничены соосаждением, адсорбцией, растворением и радиоактивными процессами.

За исключением труднорастворимых RaCO_3 и RaSO_4 [10], большинство радийсодержащих твердых веществ обладает высокой растворимостью. Как правило, концентрации радия в подземных водах слишком малы для осаждения чистого RaSO_4 , но радий может соосаждаться с барием в виде $(\text{Ba}, \text{Ra})\text{SO}_4$ или с кальцием в водах, содержащих умеренно-высокие концентрации сульфатов [7, 13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя вышесказанное можно сделать следующие выводы: 1) В пределах НГА по составу установлено 25 химических типов вод при доминировании HCO_3 Mg-Ca, HCO_3 Na-Mg-Ca и SO_4 - HCO_3 Na-Mg-Ca с величиной общей минерализации от 127 до 1848 мг/дм³ и содержанием кремния от 0,14 до 11,77 мг/дм³. Они характеризуются рН от нейтральных до щелочных (6,9 – 9,5). Величины Eh варьируют от восстановительных -157 мВ (O_2 раств. = 0,3 мг/дм³) до окислительных +280 мВ (O_2 раств. = 19,4 мг/дм³). 2) Концентрации природных радионуклидов в водах составляют (мг/дм³): ^{238}U ($9,8 \cdot 10^{-8}$ –6,5), ^{232}Th ($1,9 \cdot 10^{-7}$ – $5,6 \cdot 10^{-4}$), ^{226}Ra ($1,6 \cdot 10^{-12}$ – $3,7 \cdot 10^{-7}$). Активность водорастворенного радона (^{222}Rn) варьирует в интервале от 0 до 43764 Бк/дм³. $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ отношение составляет $4,20 \cdot 10^{-5}$ –2,96. 3) Уран мигрирует в окислительных обстановках преимущественно в виде анионных комплексов $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, в меньшей степени (< 1% от общего содержания) в виде $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ и $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$; торий находится преимущественно в форме ThO_2 , а радий в форме RaSO_4 . 4) Природа радиоактивности изученных объектов в основном связана с ураном, поскольку воды характеризуются окислительными параметрами геохимической среды. Наиболее высокие концентрации радионуклидов характеризуют водные ореолы рассеяния Пригородного месторождения урановых руд.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта ФНИ № 0331-2019-0025 и Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-45-540004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Бабин Г.А., Черных А.И., Головина А.Г., Жигалов С.В., Долгушин С.С., Ветров Е.В., Кораблева Т.В., Бодина Н.А., Светлова Н.А., Федосеев Г.С., Хилько

А.П., Епифанов В.А., Лоскутов Ю.И., Лоскутов И.Ю., Михаревич М.В., Пихутин Е.А. Государственная геологическая карта Российской Федерации. М.: 1:1000000 (третье поколение). Серия Алтай-Саянская. Л. N-44 – Новосибирск. Объяснительная записка. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. – 2015. – 392 с. + 4 вкл.

2 Варкасин Ю.Н., Свиридов В.Г., Росляков Н.А., Афанасьев А.Т., Вавилихин Г.А., Васильев И.П., Виниченко В.И., Леонов А.Н., Марус А.И., Михантьева Л.С., Нестеренко Г.В., Самсонов Г.Л., Сердюк З.Я. Геологическое строение и полезные ископаемые Западной Сибири. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1998. – Т. 2. – 254 с.

3 Гусев В.К., Вериго Е.К. Радоновые воды Колывань-Томской складчатой зоны, их использование и охрана // Изменение природных условий под влиянием деятельности человека, 1984. – С. 99–107.

4 Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Богуш А.А., Булычева Т.М. Эколого-геохимическая оценка степени антропогенного загрязнения экосистем обводненных карьеров г. Новосибирска // Экология промышленного производства, 2014. – № 2 (86). – С. 44–53.

5 Новиков Д.А., Деркачев А.С., Сухорукова А.Ф. Гидрогеохимия Заельцовско-Мочищенского проявления радоновых вод // Интерэкспо Гео-Сибирь, 2019. – Т. 2. – № 1. – С. 125–132.

6 Новиков Д.А., Сухорукова А.Ф., Корнеева Т.В. Гидрогеология и гидрогеохимия Заельцовско-Мочищенского проявления радоновых вод (юг Западной Сибири) // Геодинамика и тектонофизика, 2018. – Т. 9. – № 4. – С. 1255–1274.

7 Beddow H., Black S., Read D. Naturally occurring radioactive material (NORM) from a former phosphoric acid processing plant // Journal of Environmental Radioactivity. – 2006. – V 86(3). – PP. 289–312.

8 Brookins D.G. Eh-pH Diagrams for Geochemistry // Springer-Verlag. – 1988. – 184 p.

9 Langmuir D., Herman J.S. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1980. – V. 44. – P. 1753–1766.

10 Langmuir D., Riese A.C. The thermodynamic properties of radium // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1985. – V 49(7). – P. 1593–1601.

11 Novikov D.A., Korneeva T.V. Microelements in radon waters of the Zaelsovsky field (the southern part of West Siberia) // Journal of Physics: Conference Series, 2019. – V. 1172. № 012096.

12 Osthols E., Bruno J., Grenthe I. On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO_2 in CO_2 - H_2O media // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1994. – V. 58 (2). – P. 613–623.

13 Yoshida Y., Nakazawa T., Yoshikawa H., Nakanishi T. Partition coefficient of Ra in gypsum // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2009. – V.280. – P. 541–545.

Южно-Байкальский $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -трассер в подземных водах активных разломов Иркутского Предбайкалья

Рассказов С.В., Чувашова И.С., Борняков С.А.

*Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия, rassk@crust.irk.ru
Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*

Чебыкин Е.П.

*Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, Россия
Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия*

Ильясова А.М., Оргильянов А.И., Бадминов П.С., Крюкова И.Г., Семинский А.К., Попов Е.П.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия

Коваленко С.Н.

Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

АННОТАЦИЯ: Идентифицируется компонент резервуара глубинной воды Южного Байкала в подземных водах Иркутского Предбайкалья с использованием отношения активностей $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и концентраций U. Предполагается, что латеральному продвижению глубинной байкальской воды способствует развитие пологих (ослабленных при рифтогенезе) разрывов Ангарского надвига и субвертикальных разрывов сдвиговой шовной зоны Главного Саянского разлома.

South Baikal $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ tracer in groundwaters of active faults in Irkutsk Prebaikalia

Rasskazov S.V., Chuvashova I.S., Bornyakov S.A.

*Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk, Russia, rassk@crust.irk.ru
Irkutsk State University, Irkutsk, Russia*

Chebykin E.P.

*Limnological Institute SB RAS, Irkutsk, Russia
Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk, Russia*

Pyasova A.M., Orgilyanov A.I., Badminov P.S., Kryukova I.G., Seminsky A.K., Popov E.P.

Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk, Russia

Kovalenko S.N.

Irkutsk State University, Irkutsk, Russia

ABSTRACT: A component of the deep Baikal water reservoir is identified in groundwaters of Irkutsk Prebaikalia in terms of variations of the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio and U abundances. It is suggested that lateral move of the deep Baikal water is facilitated by the development of gentle ruptures (weakened by rifting) of the Angara thrust fault and subvertical ones of the Main Sayan shear zone.

ВВЕДЕНИЕ

Изотопные трассеры эффективно используются для идентификации источников магматических расплавов, излившихся в океанах из глубоких частей мантии. В единой системе изотопных меток глубинных резервуаров рассматриваются вулканические породы различного состава. Изотопная систематика приобретает основной смысл благодаря наличию общего первородного компонента Земли, участвующего в смешении. В глобальном масштабе такой компонент проявляется в трендах фигуративных точек на диаграммах разных изотопных отношений (Nd, Sr, Pb, Os), сходящихся к одному составу FOZO

(Focal Zone), и в сходящихся трендах изотопных отношений Pb к составу C (Common). Общий компонент служит в качестве исходной точки главного однородного мантийного резервуара Земли, относительно которого оценивается вклад других резервуаров, образовавшихся в ходе ее эволюции [4,5]. Подобные изотопные исследования магматических расплавов континентов не дают единой компонентной систематики, но по сходящимся трендам изотопных отношений определяются общие компоненты однородной конвектирующей мантии, имеющие значение региональных резервуаров с поперечником 500–800 км [2].

Опыт изотопной систематики магм используется в настоящей работе для изучения происхождения подземных вод в Иркутском Предбайкалье. Чтобы представить соотношения их компонентов должен быть выбран однородный резервуар и определен изотопный трассер, отражающий состав этого резервуара. В качестве однородного эталона сравнения рассматривается компонент Южно-Байкальского резервуара (ЮБР), представляющего собой огромный объем воды, образовавшийся вследствие позднеплиоценового-плейстоценового некомпенсированного осадками погружения днища Южно-Байкальской рифтовой впадины. Подземные воды поступают в оз. Байкал с окружающих территорий до глубины 250 м. На больших глубинах подземный сток в озеро предотвращается гидростатическим давлением [1]. Глубинная вода озера может проникать под прибрежные территории. Для ее изотопного трассирования используется отношение активностей $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ($OA4/8$) и концентрация урана [U].

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследований – трещинные подземные воды активных разломов южной деформированной части Сибирского палеоконтинента и аккретированного к нему Хамардабанского террейна. Центральное положение на территории занимает полоса архейских и палеопротерозойских метаморфических и магматических пород Шарьжалгайского выступа кристаллического фундамента, протягивающаяся в направлении на запад-северо-запад, и параллельная этому поднятию полоса пород осадочного чехла неопротерозоя, нижнего кембрия, юры и плиоцена-квартера в Прииркутской впадине Сибирской платформы. Породы фундамента надвинуты на породы осадочного чехла по Ангарскому надвику.

Иркутское Предбайкалье относится к 8–9-балльной сейсмической зоне. Параметр $OA4/8$ в подземных водах меняется в зависимости от активности разломов. Наряду с деформационным эффектом, в подземных водах проявлен эффект возрастания $OA4/8$ вследствие химического взаимодействия подземных вод с эвапоритами осадочного чехла Сибирской платформы.

Методика элементного анализа и измерений $OA4/8$ в природных водах приведена в работе [3]. В работу вовлечено более 1000 проб, отобранных из родников и скважин в 2012–2020-х гг.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы воды, отобранные в трех точках Южного Байкала с глубин от первых м до 1000 м, да-

ли преимущественные интервалы $OA4/8 = 1.95–1.99$ и $[U] = 0.44–0.46$ мкг/дм³ (с повышением в отдельных пробах [U] до 0.53 мкг/дм³). Для этих же проб определены значения изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = \sim 0.70863$ (частично в расширенном диапазоне 0.70850–0.70885) и концентраций стронция $[Sr] = 98–100$ мкг/дм³. U–Sr-изотопная систематика, с одной стороны, дает эталон однородного глубинного резервуара Южного Байкала, с другой стороны, служит чувствительным индикатором загрязнения поверхностных и прибрежных вод озера, которая выражается в расширении диапазонов концентраций и изотопных отношений U и Sr относительно значений однородного глубинного ЮБР.

По полученным данным (табл. 1) обозначаются латеральные и вертикальные гидроизотопные зоны с химическим и деформационным эффектами. Первый эффект выражен в существенном возрастании $OA4/8$ минерализованных подземных вод из эвапоритовых толщ осадочного чехла Сибирской платформы в трех латеральных зонах: Олхинской (неопротерозойско-нижнекембрийские отложения, $OA4/8 = 3.58–15.92$), Худяковской (кембрийские отложения, перекрытые юрскими отложениями, $OA4/8 = 4.28–9.37$) и Голоустенской (неопротерозойские отложения, $OA4/8 = 2.73–4.09$). Второй эффект проявлен в умеренном возрастании $OA4/8$ пресных вод из активных разломов, пересекающих породы пяти зон: Ангарской и Радищево (юрские и плиоцен-четвертичные отложения, $OA4/8 = 2.07–2.50$ и $1.99–2.21$, соответственно), Большекотовской и Огоньковской (метаморфические и магматические породы раннего докембрия, $OA4/8 = 1.67–2.48$ и $1.53–2.74$, соответственно) и Шовной (милониты между фундаментом Сибирского палеоконтинента и Хамардабанским террейном, $OA4/8 = 1.06–3.29$).

Слабое нарушение циклического равновесия изотопов урана подземных вод определено в тектонически-неактивных структурах раннего докембрия Шарьжалгайского блока (зоны Ангасольская, $OA4/8 = 1.35–1.51$ и Листвянская, $OA4/8 = 1.06–1.98$), в юрских отложениях Академической зоны ($OA4/8 = 1.38–1.73$) и в метаморфических породах Хамардабанского аккретированного террейна ($OA4/8 = 1.23–1.45$). В Листвянской, Большекотовской, Шовной и Ангасольской зонах скважинами вскрыты застойные подземные воды участков окисления с равновесным ураном.

Данные мониторинга свидетельствуют о меняющихся во времени соотношениях компонентов подземных вод. В минеральной воде из

скважины Олхинской зоны проявилось прогрессирующее химическое растворение эвапоритов, в результате которого за период наблюдений 2013–2018 гг. $OA4/8$ возросло от 11.82 до 15.92, а в 2019 г. немного снизилось (до 15.71). Соответственно, содержание Са сначала повысилось от 162 мг/дм³ до 470 мг/дм³, а затем понизилось до 320 мг/дм³. В подземных водах Худяковской зоны в течение 2014 г. менялись пропорции компонентов неопротерозойско-нижнекембрийских эвапоритов, юрских песча-

ников и модифицированных компонентов ЮБР. В Шовной зоне значения $OA4/8$ возрастали с усилением циркуляции подземных вод при открытии трещин и снижались при закрытии с выходом на сейсмоопасное состояние, продолжавшееся в течение нескольких месяцев. В воде ст. 27 концентрации изотопа ²³⁴U снижались, при минимальных значениях которого случилось Голоуспенское землетрясение с магнитудой 4.7.

Таблица 1. Диапазоны $OA4/8$ и [U] в глубинной воде Южного Байкала, в подземных водах Иркутского Предбайкалья и нефтегазоконденсатного месторождения Дулисъма

| Зона | Породы | Концентрация U, мкг/дм ³ | | $OA4/8$ | |
|---|--|-------------------------------------|---------|---------|-------|
| | | min | max | min | max |
| ЮЖНЫЙ БАЙКАЛ, ОДНОРОДНЫЙ РЕЗЕРВУАР | | | | | |
| Умеренное нарушение циклического равновесия изотопов U | | | | | |
| Глубины от первых м до >1000 м | Вода | 0.44 | 0.46 | 1.95 | 1.99 |
| ИРКУТСКОЕ ПРЕДБАЙКАЛЬЕ, ЛАТЕРАЛЬНЫЕ ЗОНЫ | | | | | |
| Существенное нарушение циклического равновесия изотопов U | | | | | |
| Олхинская | Неопротерозойско-нижнекембрийские отложения | 0.1 | 1.37 | 3.58 | 15.92 |
| Голоуспенская | Неопротерозойские отложения | 0.018 | 1.37 | 2.73 | 4.09 |
| Худяковская | Нижнекембрийские отложения под слоем юрских песчаников | 0.01 | 1.01 | 2.20 | 9.37 |
| Умеренное нарушение циклического равновесия изотопов U | | | | | |
| Радищево | Юрские отложения | 0.2 | 0.87 | 1.99 | 2.21 |
| Ангарская | Юрские и плиоцен-четвертичные отложения | 3.5 | 6.9 | 2.07 | 2.50 |
| Большекотовская | Нижний докембрий и юрские отложения | 0.03 | 2.5–3.5 | 1.67 | 2.48 |
| Огоньковская | Нижний докембрий | 0.046 | 15 | 1.53 | 2.74 |
| Шовная | Милониты | 0.035 | 3.8 | 1.06 | 3.29 |
| Слабое нарушение циклического равновесия изотопов U | | | | | |
| Ангасольская | Нижний докембрий | 0.02 | 0.28 | 1.35 | 1.51 |
| Листвянская | Нижний докембрий | 0.25 | 2.8 | 1.06 | 1.98 |
| Большереченская | Юрские отложения | 0.012 | 0.014 | 1.49 | 2.02 |
| Академическая | Юрские отложения | 0.44 | 0.86 | 1.38 | 1.73 |
| Хамардабанская | Коллизионный метаморфический террейн | 0.25 | 0.41 | 1.23 | 1.45 |
| ДУЛИСЬМА, ВЕРТИКАЛЬНЫЕ ЗОНЫ | | | | | |
| Умеренное и существенное нарушение циклического равновесия изотопов U | | | | | |
| Абс. высота 205 м, скв. 6К-1 | Верхоленская свита, средний кембрий | 6.6 | | 2.11 | |
| Абс. высота 25...180 м, скв. 3К-1, 14К-1 | Литвинцевская свита, нижний-средний кембрий | 0.12 | 0.44 | 3.49 | 4.01 |
| Абс. высота –45...–53 м, скв. 504, 512, 1104 | Литвинцевская свита, нижний-средний кембрий | 0.09 | 0.49 | 5.85 | 5.88 |
| Абс. высота –45...–103 м, скв. 17К-1, 18К-1 | Литвинцевская свита, нижний-средний кембрий | 0.11 | 0.28 | 7.04 | 7.22 |

В Прииркутской впадине Е.В. Пиннекером и др. была охарактеризована вертикальная гидрогеохимическая зональность [1]. Подобная вертикальная зональность выражена в других частях осадочного чехла Сибирской платформы. Вертикальные гидрогеоизотопные зоны определены на газоконденсатном месторождении Дулисыма, в котором зона пресных вод с общей минерализацией 0.6 г/дм³ прослеживается с поверхности (абсолютные отметки 500–600 м) на глубину 300–400 м и ниже сменяется зонами более минерализованных вод и рассолов.

ОБСУЖДЕНИЕ

Компонентный состав вод обозначенных гидрогеоизотопных зон идентифицирован с использованием диаграмм смешения $O44/8 - 1/U$. Существенная роль воды из резервуара Южного Байкала как основного компонента подземных вод определена в участках распространения пологих разрывов Ангарского надвига (особенно в северо-восточном крыле активного Ангарского разлома), а также в субвертикальных разрывах шовной зоны Главного Саянского разлома с современной сдвиговой компонентой. Для подземных вод из милонитов Главного Саянского разлома смешение компонентов южно-байкальских и подземных вод подтверждено построениями модели смешения на диаграмме $O44/8 - {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В вертикальной и горизонтальной зональности $O44/8$ подземных вод южного деформированного края Сибирского палеоконтинента проявилась связь вариаций этого параметра с минерализацией подземных вод. По трендам смешения на диаграммах $O44/8 - 1/U$ обозначилась определяющая роль воды, распространяющейся от Южного Байкала под его побережье. Предполагается, что латеральному продвижению вод ЮБР способствует развитие пологих (ослабленных при рифтогенезе) разрывов Ангарского надвига и субвертикальных разрывов сдвиговой шовной зоны Главного Саянского разлома.

БЛАГОДАРНОСТИ

Прецизионные измерения $O44/8$ и [U] выполнены методом ICP–MS на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500se в центре коллективного пользования «Ультрамикроанализ» (ЛИН СО РАН).

Работа выполнена при финансировании грантом РНФ 18-77-10027.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиннекер Е.В., Писарский Б.И., Ломоносов И.С., Колдышева Р.Я., Диденко А.А., Шерман С.И. Гидрогеология Прибайкалья. – Москва: изд-во Наука, 1968. – 170 с.
2. Рассказов С.В., Чувашова И.С., Ясныгина Т.А., Фелелов Н.Н., Саранина Е.В. Калиевая и калинотровая вулканические серии в кайнозое Азии. – Новосибирск: Академическое изд-во «ГЕО». 2012. – 351 с.
3. Чебыкин Е.П., Рассказов С.В., Воднева Е.Н., Ильясова А.М., Чувашова И.С., Борняков С.А., Семицкий А.К., Снопков С.В. Первые результаты мониторинга ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ в водах из активных разломов западного побережья Южного Байкала // Доклады академии наук. – 2015. – Т. 460, № 4. – С. 464–467.
4. Hnan V.B., Graham D.W. Lead and helium isotope evidence from oceanic basalts for a common deep source of mantle plumes // Science. – 1996. – V. 272. – P. 991–995.
5. Hauri E.H., Whitehead J.A., Hart S.R. Fluid dynamic and geochemical aspects of entrainment in mantle plumes // J. Geophys. Res. – 1994. – V. 99. – P. 24275–24300.

4. БИОТА И ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В ПОДЗЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

DOI.10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-143-146

Особенности химизма микробных сообществ поверхностных вод техногенных и природных ландшафтов Джидинских месторождений вольфрама и молибдена

Дорошкевич С.Г., Смирнова О.К.

Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия, E-mail: dorosh@ginst.ru

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены сообщества микроорганизмов и водорослей, обитающих в рудничных и подотвальных водах Джидинских месторождений вольфрама и молибдена. Химический состав микробных сообществ поверхностных вод техногенных и природных ландшафтов существенно различается.

Features of the chemistry of microbial communities of surface waters technogenic and natural landscapes of the Dzhidinsky deposits of tungsten and molybdenum

Doroshkevich S.G., Smirnova O.K.

Geological institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia, E-mail: dorosh@ginst.ru

The paper considers communities of microorganisms and algae that live in the mine and subdump waters of the Dzhidinsky deposits of tungsten and molybdenum. Chemical composition of microbial associations of surface-water of technogenic and natural landscapes differentiates substantially.

ВВЕДЕНИЕ

В рудничных и подотвальных водах геотехногенных ландшафтов вольфрамовых месторождений Забайкалья широко распространены разнообразные сообщества микроорганизмов и водорослей (биоматы). Механизмы приспособления микробных сообществ к селективным физико-химическим условиям позволяют бактериям занимать ниши, недоступные другим видам организмов [1-3, 5-10 и др.]. Протекающие в биоматах процессы жизнедеятельности приводят к избирательному накоплению химических элементов из окружающей среды или, наоборот, способствуют переходу слабо растворимых соединений потенциально токсичных элементов в подвижные легко растворимые формы и миграции их в окружающие ландшафты [4, 11].

Цель нашего исследования – выявить особенности процессов накопления химических элементов микробными сообществами поверхностных вод природных и геотехногенных обстановок Джидинских месторождений вольфрама и молибдена.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

На территории заброшенного Джидинского вольфрамо-молибденового рудника отобраны пробы биоматов. Пробы представлены нитчатыми водорослями, ассоциирующиеся с зеленовато-желтой, охристой или белесой субстанцией, сложенной колониями микроорганизмов. Характеризуют следующие техногенные обстановки: 1) рудничный ручей, вытекающий из

штольни «Западная», вскрывающей самые нижние горизонты жильного вольфрамового месторождения; 2) река Модонкуль после впадения в нее рудничных штольневых вод; 3) ручей Гуджирка, дренирующий отвалы пустых пород рудника. В качестве контрольных проб рассмотрены микросообщества ручья Мыргеншено до впадения в него ручья Гуджирка и биоматы реки Джиды. Содержание химических элементов в пробах определялось в навеске воздушно-сухого вещества методом кислотного разложения ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 на приборе ICP-MS Elan 9000 PerkinElmer (USA) в Хабаровском инновационно-аналитическом центре (Хабаровск, Россия). Морфология и качественный химический состав микробиоты изучен с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1430VP в Центре коллективного пользования «Аналитический центр минералогических, геохимических и изотопных исследований» при ГИН СО РАН (Улан-Удэ, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав микробных ассоциаций поверхностных вод техногенных и природных ландшафтов существенно дифференцируется (табл.). По результатам исследований выделен ряд химических элементов, содержание которых в различных ассоциациях микробиоты как природных, так и техногенных ландшафтов находится приблизительно на одном уровне: калий, фосфор, марганец, магний, хром и мышьяк.

Таблица.1 Пределы колебаний (числитель) и среднее содержание (знаменатель) химических элементов в биоматах, мг/кг

| Элемент | Техногенные участки, n=11 | Природные участки, n=3 |
|---------|---------------------------|------------------------|
| Fe | 22973-309388 88031 | 4741-14641 8735 |
| Al | 15663-147765 62819 | 6340-15356 9465 |
| K | 3445-21421 11127 | 7371-13328 10431 |
| Ca | 2048-14222 7162 | 16979-99004 47245 |
| Na | 1794-23421 8480 | 1055-7632 3322 |
| Mg | 1894-13405 8406 | 3398-6722 5125 |
| P | 497-4025 1384 | 868-3134 2052 |
| Ti | 365-4441 2030 | 270-1052 547 |
| Cu | 322-3211 1604 | 15.3-29.2 21.2 |
| Zn | 254-5162 1004 | 118-157 136 |
| Mn | 339-2078 923 | 268-2073 885 |
| Pb | 49.4-601 216 | 4.17-26.4 17.6 |
| Cr | 43.2-235 101 | 21.7-182 82.8 |
| W | 9.84-152 61.3 | 0.96-1.83 1.44 |
| Ce | 24.9-98.9 63.1 | 5.44-15.8 9.10 |
| Be | 7.29-125 42.8 | 0.47-1.25 0.78 |
| Co | 6.94-49.4 22.1 | 2.8-8.48 6.53 |
| La | 10.5-37.9 24.7 | 3.60-7.16 4.82 |
| Mo | 5.56-50.0 20.0 | 1.03-6.88 3.26 |
| Cd | 3.93-44.2 10.7 | 0.46-7.76 4.30 |
| As | 6.75-17.3 9.7 | 6.6-13.9 10.4 |
| Bi | 1.08-19.9 7.02 | 0.09-0.28 0.16 |
| Sb | 0.91-9.19 2.56 | 0.11-1.07 0.48 |
| Sn | 0.73-3.46 1.82 | 0.0005-0.66 0.47 |

Содержание кальция в биоматах природных территорий в 6.6 раз выше его количеств в микробиоте техногенных участков (см. табл.). В биоматах техногенных обстановок выявлено превышение фоновых значений (по среднему содержанию): натрия, титана, кобальта, лантана, кадмия, сурьмы и олова – в 2.5-5.3 раза;

алюминия, цинка, церия, молибдена – в 6.1-7.4 раза; железа и свинца – в 10-12 раз; висмута и вольфрама – в 43-44 раза; бериллия – в 55 раз; меди – в 75 раз. По абсолютным значениям, наибольшее количество меди в биомассе микробиоты приурочено к ручью Гуджирка и реке Модонкуль; бериллия – реке Модонкуль; вольфрама, висмута – ручью Гуджирка; свинца – рудничному ручью штольни Западная; железа – рудничному ручью штольни Западная и ручью Гуджирка.

Анализ химического состава микробных сообществ техногенных ландшафтов в зависимости от ассоциирующей субстанции выявил некоторые его особенности (рис. 1).

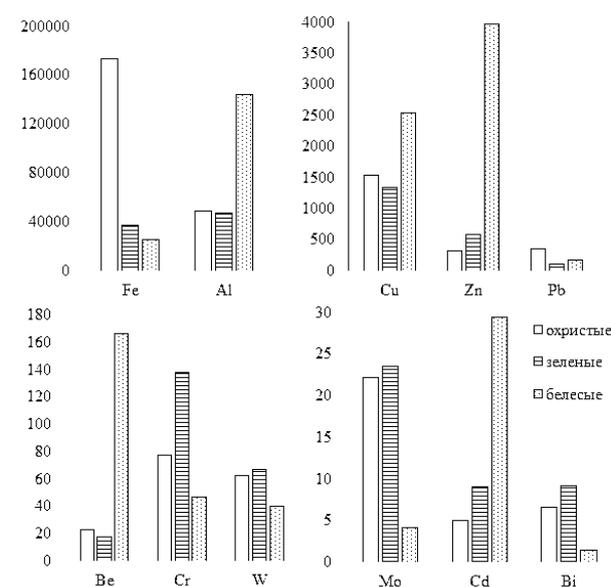


Рис. 1. Среднее содержание химических элементов в биоматах техногенных ландшафтов, мг/кг

Так, самое высокое содержание железа и свинца отмечается в биоматах, имеющих охристую субстанцию (см. рис. 1). Такие микробные сообщества наиболее распространены в рудничном ручье штольни Западная и в среднем течении ручья Гуджирка. Алюминий, медь, цинк, бериллий и кадмий сконцентрированы в биоматах с белесой субстанцией из реки Модонкуль (после впадения в нее рудничных вод). Для микробных сообществ с зеленовато-желтой субстанцией характерно большее накопление хрома, никеля, рубидия, фосфора, калия, натрия и титана. Содержание вольфрама, молибдена и висмута в биоматах с охристой и зеленовато-желтой субстанцией находятся приблизительно в равных количествах.

Качественный химический анализ (рис. 2) показал, что в микробных сообществах природных обстановок происходит характерное накопление кальция. Данный элемент влияет на доступность для биоты ряда макро- и микроэле-

ментов, способствует поглощению важных элементов питания, регулирует водный баланс. В биоматах, имеющих охристую субстанцию в значительных количествах накапливается железо и сера. Данные элементы имеют ураганные концентрации в рудничных водах. Для биоты с белесой субстанцией отмечено высокое содержание алюминия и фтора. Вид субстан-

ции в составе биоматов зависит от окислительно-восстановительной обстановки в воде. Так, например, рудничные воды имеют кислую реакцию (рН 3.17-4.95) в месте выхода их из штольни Западная с распространением охристых и зеленовато-желтых биоматов и нейтральную (рН 6.74-6.89) – в реке Модонкуль с белесыми биоматами.

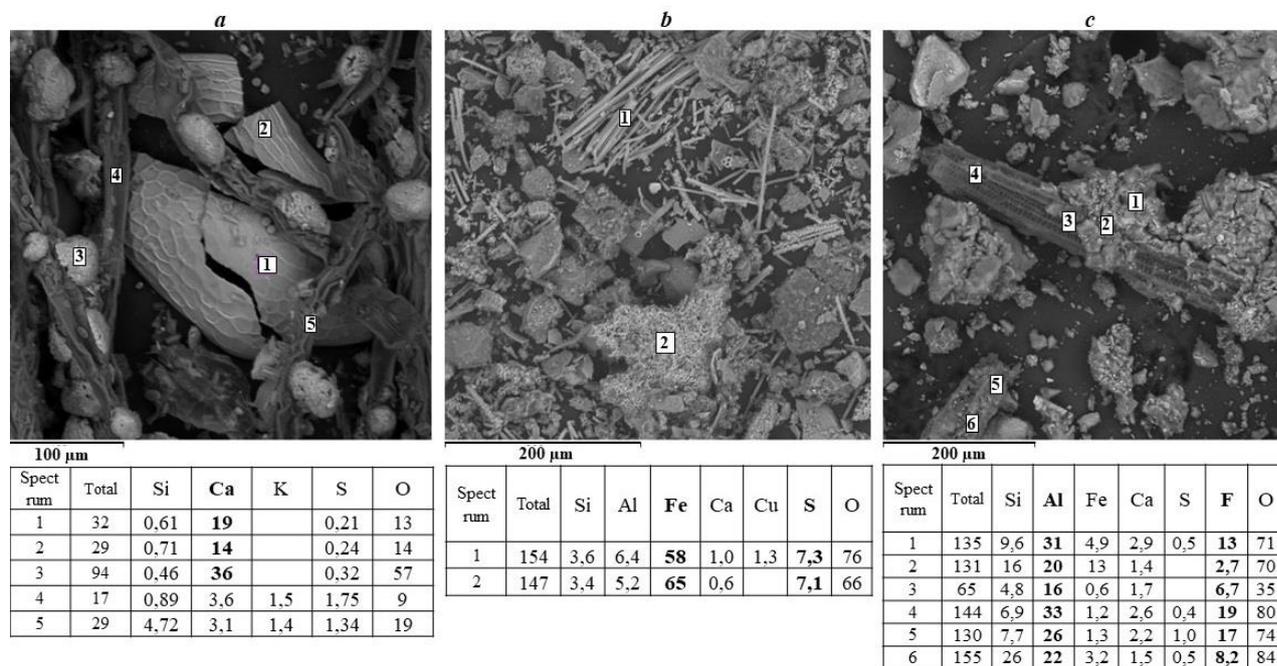


Рис. 2. Внешний вид и химический состав микробных сообществ: природных ландшафтов с зеленовато-желтой (a) и техногенных ландшафтов с охристой (b) и белесой (c) субстанцией

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химический состав микробных сообществ поверхностных вод техногенных и природных ландшафтов Джидинских месторождений вольфрама и молибдена существенно различается. Для микробных сообществ природных территорий характерно большее накопление химических элементов, участвующих в процессах метаболизма. В биоте техногенных обстановок концентрируются потенциально токсические химические элементы, характерные для данной геохимической обстановки: железо, свинец, медь, кадмий, алюминий, цинк, титан, висмут, вольфрам, бериллий, лантан, церий. Полученные данные позволяют рассматривать биоматы, образующиеся на территории вольфрамовых месторождений, как своеобразные фильтры, которые могут быть использованы в схемах рекультивации территорий добычи полезных ископаемых.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту IX.137.1.4. Взаимодействия в системе вода-порода-органическое вещество в природных и

техногенных обстановках Байкальского региона № АААА-А17-117021310076-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бархутова Д.Д., Цыренова Д.Д., намсараев Б.Б., Даваасурен Тумэнжаргал. Геохимическая активность микробных сообществ термальных источников Монголии // Известия Иркутского государственного университета. Серия: Науки о Земле, 2010. – Т. 3 – № 2. – С. 19-29
- Будагаева В.Г., Устинова О.В., Бархутова Д.Д., Намсараев Б.Б. Гидрохимическая и микробиологическая характеристика гидротермы Кучигер // Вестник Бурятского государственного университета, 2015. - № 3. – С. 59-62
- Булаев А.Г. Термоацидофильные микробные сообщества природных и техногенных экосистем. Автореферат дис.... кандидата биологических наук. М, 2013. – 23 с.
- Ильбулова Г.Р., Семенова И.Н. Оценка параметров функционального биоразнообразия почвенных микробных сообществ территорий, подверженных воздействию горно-обогатительных комбинатов // Вестник Воронежского государственного университета, 2009. – № 6(100). – С. 571-572.
- Каллистова А.Ю., Саввичев А.С., Русанов И.И., Пименов Н.В. Термокартовые озера – экосистемы с

- интенсивными микробными процессами цикла метана // Микробиология, 2019. – № 6. – С. 631-644
6. Намсараев З.Б. Микробные сообщества щелочных гидротерм. Диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук. М., 2003. – 151 с.
7. Потапова З.М., Брянская А.В. Влияние температуры на распределение цианобактерий в гидротермах Северного Прибайкалья // Известия Иркутского государственного университета. Серия «Науки о Земле», 2008. – Т.1. - № 1. – С. 123-128.
8. Птицын А.Б., Матюгина Е.Б., Белькова Н.Л. Криптобиосфера Земли // Мат. Всероссийской конф. с международным участием «Эволюция биосферы и техногенез», 2016. – С. 102-104.
9. Татаринов А.В., Яловик Л.И., Кашкак Е.С., Данилова Э.В., Хромова Е.А., Хахинов В.В., Намсараев Б.Б. Минералого-геохимические особенности бактериальных матов и травертинов термального источника Хойто-Гол (Восточные Саяны) // Геология и геофизика, 2017. - № 1. – С. 60-73 / Tatarinov A.V., Yalovik L.I., Khromova E.A., Kashkak E.S., Khakhinov V.V., Danilova E.V., Namsaraev B.B. Mineralogical and geochemical features of bacterial mats and travertines of the Khoito-Gol thermal spring (East Sayan) // Russian Geology and Geophysics, 2017. - № 1 (58). – P. 47-58.
10. Belkova N.L., Feranchuk S.I., Matyugina E.B., Dargurova O.P. Structure alterations of bacterial communities in soda and freshwater reservoirs // 13th International Conference on Salt Lake Research (ICSLR 2017) Book of abstracts. Editors by E.Yu. Abidueva, D.D. Barhutova, V.V. Khakhinov, 2017. - С. 7.
11. Ptitsyn A.B., Grebenshikova V.I., Zamana L.V., Itigiliva M.Ts., Matyugina E.B., Smirnova O.K., Yurgenson G.A. Mobility of chemical elements in aquatic and terrestrial ecosystems // Vestnik ZabGU, 2014. – № 08 (111). – P. 23-32

Особенности распределения металлов (Fe, Mn, Al, Cu, Zn и Cr) в водной взвеси Онежского озера

Ефременко Н.А.

*Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр Российской академии наук»
Институт Водных Проблем Севера КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия, Email: efremna@mail.ru*

Страховенко В.Д.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им.
В.С.Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия,
Email: strahova@igm.nsc.ru*

Кулик Н.В.

*Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр Российской академии наук»
Институт Водных Проблем Севера КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия, Email: nadiet11@rambler.ru*

Белкина Н.А.

*Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр Российской академии наук»
Институт Водных Проблем Севера КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия, Email: bel110863@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе представлено изучение химического состава воды и вещественного состава взвешенного вещества Онежского озера. Исследованы формы миграции металлов и минералогический состав озерных взвесей. Выявлена неравномерность распределения взвешенного вещества, Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Cr и форм их миграции по акватории озера.

Features of the distribution of metals (Fe, Mn, Al, Cu, Zn and Cr) in the suspended matter of lake Onego

Efremenko N.A.

Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Centre of the RAS, Aleksander Nevsky st., 50, Petrozavodsk, 185030, Russia, Email: efremna@mail.ru

Strakhovenko V.D.

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the RAS, Ac. Koptyuga ave., 3, Novosibirsk, 630090, Russia, Email: strahova@igm.nsc.ru

Kulik N.V.

Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Centre of the RAS, Aleksander Nevsky st., 50, Petrozavodsk, 185030, Russia, Email: nadiet11@rambler.ru

Belkina N.A.

Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Centre of the RAS, Aleksander Nevsky st., 50, Petrozavodsk, 185030, Russia, Email: bel110863@mail.ru

ANNOTATION: The paper presents the study of the chemical composition of water and the material composition of suspended matter of lake Onego. The forms of migration of metals and the mineralogical composition of lake suspensions are studied. The uneven distribution of suspended matter, Fe, Mn, Al, Cu, Zn, CR and forms of their migration across the lake area was revealed.

ВВЕДЕНИЕ

В свете современных представлений о седиментогенезе невозможно рассматривать процессы, происходящие в озерных экосистемах без учета потоков осадочного вещества, поступающего в донные отложения, включая особенности миграции и вещественный состав взвешенного вещества в природных водах. Состав водной взвеси, ее концентрация и распределение в озере определяется поступлением растворенных и взвешенных веществ от различных источников (речной сток, атмосферные

выпадения, эоловые поступления, подземные воды, точечные антропогенные источники) и их трансформацией в водной толще, связанной с гидродинамическими, химическими и биологическими процессами в водоеме. Целью настоящей работы являлось изучение вещественного состава водной взвеси Онежского озера.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Площадь водосборного бассейна Онежского озера составляет 53100 км³. Основная роль в формировании состава воды озера принадле-

жит речному стоку. На его долю приходится 91% от общего поступления растворенного и 65% взвешенного вещества [1]. Речной сток формируется при физическом и химическом выветривании осадочных и кристаллических пород, а также почв водосборной территории. Северная часть водосбора озера сложена трудно растворимыми кристаллическими породами архейско-протерозойского Балтийского щита, перекрытыми четвертичными отложениями небольшой мощности (7-10 м). В южной части бассейна распространены породы осадочного чехла Русской платформы, сложенного породами верхнего девона и нижнего карбона. Толщина четвертичных отложений вдоль западного и южного побережий Онежского озера достигает 130-150 м [2]. Среди почв водосборного бассейна озера наиболее распространены подзолистые почвы иллювиально-железистого и иллювиально-гумусового-железистого типа, что обеспечивает высокую миграционную способность гумуса и железа, в результате взаимодействия которых образуются хорошо растворимые в воде и устойчивые к окислению и коагуляции комплексы [5].

Воды Онежского озера относятся к гидрокарбонатному классу группы Са и характеризуются малой минерализацией (32-45 мг/л). Озеро является олиготрофным водоемом, крупные заливы (Петрозаводская и Кондопожская губы), подверженные антропогенному влиянию имеют мезотрофный статус [3].

Водные образцы были отобраны в сентябре 2019 года по всей акватории Онежского озера, включая Петрозаводскую, Кондопожскую, Уницкую, Лижемскую, Великую губы, Повенецкий и Заонежский заливы, центральную и южную часть озера.

Выбор горизонта отбора водных проб осуществлялся после нефелометрического зондирования с помощью

мультипараметрического зонда STD-90 MSea&Sun Technology на глубинах с наибольшим светорассеянием, что является признаком повышенного содержания взвешенного вещества. Для отбора водных проб использовали батометр. Весь объем воды в батометре (высота 1 м) последовательно делился по вертикали на 7 водных образцов объемом по 1 л. Взвесь выделяли "in situ" методом вакуумной фильтрации с использованием специально подготовленных заранее взвешенных мембранных фильтров с диаметром пор 0.45 мкм. Фильтры со взвесью помещались в чашки Петри. Фильтраты воды консервировались концентрированной азотной кислотой из расчета 1 мл кислоты на 100 мл пробы для последующего определения в них металлов и микроэлементов. Химические

анализы водных проб и водной взвеси осуществлялись в лабораториях палеоолиминологии, гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН на научном оборудовании ЦКП КарНЦ РАН (г. Петрозаводск) и в аналитическом центре ИГМ СО РАН (г. Новосибирск). Концентрация взвешенного вещества определялась согласно ПНД Ф 14.1:2:4.254-2009 [4]. Для определения содержания металлов взвесь вместе с фильтром переводилась в жидкую фазу в результате обработки концентрированной азотной кислотой в системе микроволнового разложения Speedwave four. Металлы анализировали атомно-абсорбционным (AA6800, Шимадзу) и ICP-MS (Agilent 7500a) - методами. Изучение морфологии, фазового и химического состава взвеси осуществлялся с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA 3 TESCAN.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты химического анализа озерных водных проб на содержание металлов и микрокомпонентов показали более высокие их концентрации в придонном горизонте. Уровни содержания Fe, Mn и Zn в воде Онежского озера находятся намного ниже региональных фоновых величин для Республики Карелия [1]. Они также остаются ниже концентраций, наблюдаемых во всех источниках, влияющих на формирование химического состава воды, что может быть связано с процессами трансформации металлов в водной толще и с их захоронением в донных отложениях. Среди заливов выделяются Петрозаводская и Кондопожская губы, где наблюдается повышенное содержание Fe, Mn и Zn. Концентрации Cu, Pb и Ni в воде Онежского озера по полученным данным находятся на том же уровне, что и в речных водах и атмосферных осадках [1].

Изучение форм миграции показало, что Mn и Al в основном существуют во взвешенной форме, а Cu Ni – в растворенной. Соотношение взвешенной и растворенной форм для железа и цинка изменяется в зависимости от района озера, взвешенная форма преобладает преимущественно в заливах, подверженных антропогенной нагрузке (рис.1).

На большей части акватории Онежского озера концентрация взвешенных веществ колеблется от 0,4 до 1,9 мг/л (в среднем – 0,7 мг/л), за исключением Кондопожской и Петрозаводской губ (22 мг/л и 1,4 мг/л, соответственно). Наибольшее содержание взвешенного вещества наблюдается в придонных горизонтах. Терригенная составляющая взвеси на фильтрах из разных частей озера имеет сходный состав:

представлена обломками крупных и мелких зерен кварца, полевых шпатов, мусковита, хлорита (в составе которых соотношение $Fe \approx Mg$) и многочисленных мелких зерен акцессорных минералов (магнетита, рутила, титанита, гематита, апатита, циркона, монацита и др.) (рис. 2). Важно отметить, что основную массу вещества на фильтрах во всех районах озера составляют скелеты диатомовых водорослей (рис. 3).

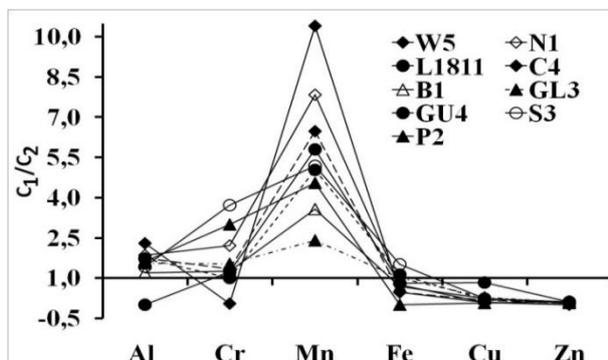


Рис. 1. Соотношение концентраций взвешенной (C_1) и растворенной (C_2) форм металлов

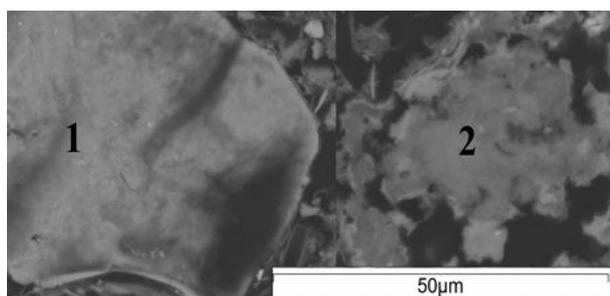


Рис. 2. Фото фильтра S3, выполненное с помощью СЭМ: 1 – крупное чешуйчатое выделение хлорита $Fe \approx Mg$ (клинохлора); 2 – спутановолокнистое тонкоигльчатое выделение гидроокислов Fe

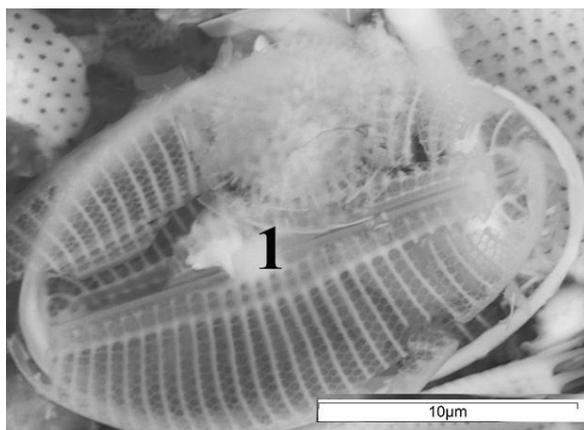


Рис. 3. Фото фильтра C4, выполненное с помощью СЭМ: 1 – крупные и мелкие выделения скелетов диатомовых

В химическом составе их скелетов практически всегда присутствуют примеси Al и Fe до 1,5%, что хорошо согласуется с литературными данными для состава диатомовых северных территорий. Согласно СЭМ, интересные данные по-

лучены на станциях В1 и L1811, расположенных в Большом и Малом Онего. В составе терригенного материала, представленного в сляпани с листоватыми выделениями мусковита и гематита, присутствуют зерна неправильной формы оксида Cu и Zn, с резким преобладанием в составе Zn в L1811 (рис. 4).

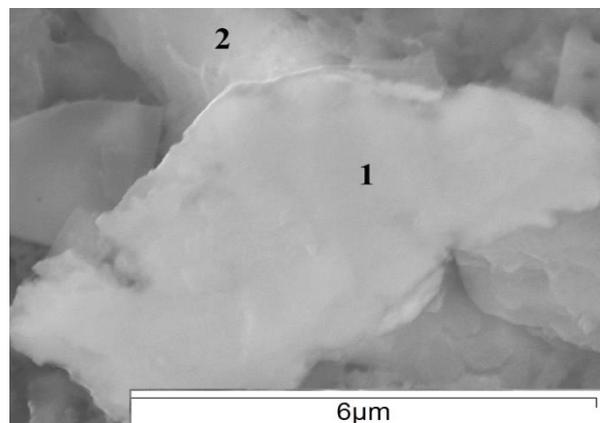


Рис. 4. Фото фильтра L11 (СЭМ): 1 – крупное выделение неправильной формы оксидов Cu, Zn; 2 – удлиненное зерно кальцита

При химическом анализе взвеси этих фильтров повышенных концентраций Cu и Zn относительно других фильтров не выявлено (табл.1).

Таблица 1. Содержание металлов во взвеси Онежского озера, %

| Район озера | Al | Fe | Mn | Cu | Zn | Cr |
|------------------------|-----|-----|------|------|------|------|
| Повенецкий залив W5 | 1,1 | 2,1 | 0,22 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Заонежский залив N1 | 1,4 | 3,9 | 0,72 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Малое Онего L1811 | 1,9 | 4,5 | 0,39 | 0,03 | 0,04 | 0,04 |
| Лижемская губа GL3 | 4,3 | 8,2 | 0,92 | 0,07 | 0,17 | 0,09 |
| Уницкая губа GU4 | 3,1 | 4,6 | 0,58 | 0,05 | 0,12 | 0,08 |
| Южное S3 | 4,7 | 11 | 0,74 | 0,13 | 0,15 | 0,11 |
| Онего S1 | 5,1 | 10 | 0,76 | 0,07 | 0,23 | 0,10 |
| Центральное С4 | 2,6 | 8,5 | 1,25 | 0,04 | 0,04 | 0,06 |
| Онего С1 | 4,8 | 9,2 | 0,87 | 0,13 | 0,24 | 0,14 |
| Большое Онего В1 | 2,5 | 7,6 | 0,70 | 0,04 | 0,04 | 0,05 |
| Великая губа Gg | 1,4 | 2,4 | 0,29 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Кондопожская губа К6 | 1,3 | 4,5 | 0,55 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Петрозаводская губа P2 | 3,1 | 12 | 1,31 | 0,07 | 0,27 | 0,07 |

Повышенные содержания меди и цинка наблюдались на С1, но фильтры этой станции на СЭМ не изучались. Так как в природе оксида Zn не встречается, это указывает на их техногенный источник. Повышенным содержанием Mn (1,3%) среди станций Центрального Онего выделяется С4, во взвеси которой обнаружены окислы Mn (рис.5).

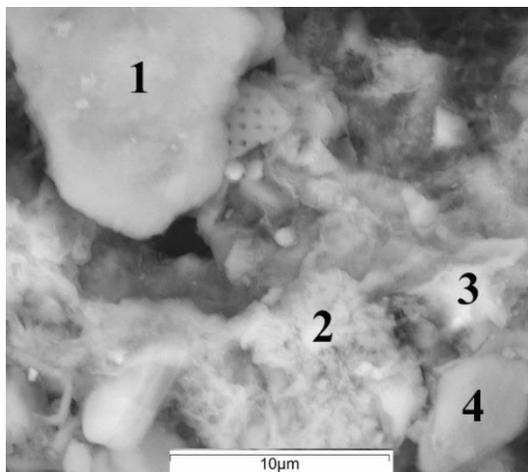


Рис.5. Фото фильтра L11 (СЭМ): 1 – крупный обломок микроклина; 2 - выделение неправильной формы окислов Mn; 3 – изометричное зерно гидроокислов Fe; 4 - выделение неправильной формы хлорита.

Наибольшие концентрации железа во взвеси наблюдаются в районе Южного Онего, его содержание составляет в среднем 10,5 %. На фильтрах ст. S3 выделены гидроокислы Fe, которые вероятнее всего образованы из коллоидной взвеси уже в озере (рис. 2). В пробах, отобранных в Кондопожской губе, содержание Fe и Mn в водных пробах варьирует в значительных пределах от 0,3 до 3,4 мг/л и от 0,04 до 1,3 мг/л, соответственно. Основная концентрация элементов приходится на взвешенную форму. Концентрация непосредственно взвеси на станции К6 (центральный район, глубина 80 м) возрастает от верхнего отобранного слоя к нижнему от 2,0 до 140 мг/л, содержание Fe при этом во взвеси меняется незначительно от 3,9 до 5,3 %, Mn от 0,4 до 0,8%. Аналогичная картина нарастания концентрации взвешенного вещества от верхнего слоя к нижнему наблюдается и на станциях К50 (центральный район, глубина 35 м) и К3 (вершинная часть губы, глубина 15 м).

Для Петрозаводской губы нарастание концентрации взвешенного вещества по слоям и сама концентрация взвеси незначительны (0,4-2,5 мг/л), при этом наблюдается повышенное содержание Fe и Mn во взвеси на станции P2 (12% и 1,3% соответственно), расположенной в 2 км от устья р. Шуя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение химического состава воды и взвешенного вещества Онежского озера показало, что содержание металлов и взвешенного вещества в водных пробах различных районов Онежского озера выше в придонном горизонте, и находятся намного ниже уровня региональных фоновых величин для Республики Карелия. Выявлено, что Mn и Al мигрируют во взвешенной форме, а Cu и Ni – в растворенной. Соотношение взвешенной и растворенной форм для Fe и Zn изменяется в зависимости от района озера, взвешенная форма преобладает преимущественно в заливах, подверженных антропогенной нагрузке (Петрозаводская и Кондопожская губы озера). Основную массу взвешенного вещества слагают скелеты диатомовых водорослей. Терригенная составляющая взвеси из разных частей озера имеет сходный состав: представлена обломками крупных и мелких зерен кварца, полевых шпатов, мусковита, хлорита (в составе которых соотношение $Fe \approx Mg$) и многочисленных мелких зерен акцессорных минералов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ № 19-05-50014 (изучение распределения металлов в водной взвеси Онежского озера), РНФ 19-17-00035 (особенности поведения металлов в воде Онежского озера) и темы НИР Госзадания ИВПС КарНЦ РАН (седиментационный режим водоема).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозовик П.А. Литофильные элементы и тяжелые металлы в Онежском озере: источники поступления, содержание и трансформация / П.А. Лозовик, Н.В. Кулик, Н.А. Ефременко // Труды Карельского научного центра Российской Академии наук. – 2020. – № 10.
2. Онежское озеро. Атлас / Отв. ред. Н.Н. Филатов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2010. – 151 с.
3. Онежское озеро. Экологические проблемы / под ред. Н.Н. Филатова // Петрозаводск: КарНЦ РАН. – 1999. – 293 с.
4. ПНД Ф 14.1:2:4.254-09. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций взвешенных и прокаленных взвешенных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом (Издание 2017 года): утв. ФГБУ «ФЦАО» 15.12.2017. М., 2009, 2017. – 12 с.
5. Почвы Карелии. Справочное пособие / Р.М. Морозова [и др.]. – Петрозаводск: Карелия, 1981. – 192с.

Особенности распределения растворенного органического вещества и его групповой состав в природных водах ключевого участка вблизи п. Ханымей (Ямало-Ненецкий автономный округ, Россия)

Иванова И.С.

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Томск, Россия,

E-mail: Ivanovais_1986@mail.ru

Корнеев Д.С.

Югорский государственный университет, г. Ханты-Мансийск, Россия, E-mail: Korneevds90@mail.ru

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Томск, Россия

Король И.С.

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Томск, Россия,

E-mail: korolirina@yandex.ru

Волкова Н.А.

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Томск, Россия,

E-mail: Volkovana@ipgg.sbras.ru

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

АННОТАЦИЯ: Приведены результаты изучения химического состава природных вод ключевого участка, расположенного на Субарктической территории Западной Сибири. Особое внимание уделено изучению распределения растворенного органического вещества в природных водах. Установлено, что помимо фульвовых и гуминовых кислот в водах содержатся карбоновые кислоты (пальмитиновая, стеариновая и пеларгоновая), сложные эфиры бензойной, пальмитиновой и уксусной кислот, спирты (алканола и фенолы). Кроме того, в исследуемых природных водах присутствуют в низких концентрациях простые эфиры, альдегиды, кетоны, амиды, алканы и алкены.

Features of dissolved organic matter distribution and its group composition in the natural waters of key plot near Khanymey (Yamal-Nenets Autonomous District, Russia)

Ivanova I.S.

Tomsk branch of the Trofimuk institute of petroleum geology and geophysics of Siberian branch of Russian academy of sciences, Tomsk, Russia, E-mail: Ivanovais_1986@mail.ru

Korneev D.S.

Yugra State University, Khanty-Mansiysk, Russia., E-mail: Korneevds90@mail.ru

Tomsk branch of the Trofimuk institute of petroleum geology and geophysics of Siberian branch of Russian academy of sciences, Tomsk, Russia

Korol I.S.

Tomsk branch of the Trofimuk institute of petroleum geology and geophysics of Siberian branch of Russian academy of sciences, Tomsk, Russia, E-mail: korolirina@yandex.ru

Volkova N.A.

Tomsk branch of the Trofimuk institute of petroleum geology and geophysics of Siberian branch of Russian academy of sciences, Tomsk, Russia, E-mail: Volkovana@ipgg.sbras.ru

Institute of petroleum chemistry of Siberian branch of Russian academy of sciences, Tomsk, Russia.

ABSTRACT. The results of studying of the chemical composition of natural waters of the key plot, which located on the Subarctic of Western Siberia, are presented. Particular attention is paid to studying the distribution of dissolved organic matter in natural waters. It was found that waters contain not only fulvic and humic acids, but also fatty acids (palmitic, stearic and pelargonic), esters of benzoic, palmitic and acetic acids, alcohols (alkanols and phenols). Ethers, aldehydes, ketones, amides, alkanes and alkenes are present in the natural waters in low concentrations.

ВВЕДЕНИЕ

Высокая обеспеченность Западной Сибири водными ресурсами до последнего времени не вызывала тревогу об их состоянии. Однако, природные факторы (развитие заболоченности), происходящие климатические изменения и интенсивная хозяйственная деятельность человека приводят к быстрому нарушению экосистем Западной Сибири, что наиболее остро отражается на легко уязвимых экосистемах Арктики. В условиях потепления климата таяние вечной мерзлоты способствует выводу органического вещества из торфа в воды, что влечет за собой не только закисление природных вод, но и накопление в водах таких элементов как железо, марганец, тяжелые металлы, редкоземельные элементы, постепенно изменяя гидрогеохимический облик обширной территории от южной тайги до Арктики [3]. С другой стороны возрастающая антропогенная деятельность, связанная с добычей углеводородного сырья на территории Западной Сибири также способствует загрязнению водных ресурсов. Установлено, что воды большинства рек на территории нефтедобывающих комплексов в результате аварийных ситуаций загрязнены нефтепродуктами, фенолами [1]. Нефтяные углеводороды токсичны, многие из них являются канцерогенами и могут иметь огромные последствия для биотических и абиотических компонентов экосистем. Целью данной работы было изучение распределения растворенного органического вещества и выявление особенностей его группового состава в природных водах Субарктики.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Проблемами геохимии природных вод коллектив исследователей Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики СО

РАН занимается в течение многих лет. В 2019 г были организованы совместные экспедиционные работы с коллегами из Томского государственного университета на север Западной Сибири, относящийся к субарктическим территориям.

Так, во время экспедиции был выбран ключевой участок вблизи п. Ханымей (Пуровский район, Ямало-ненецкий автономный округ), на территории которого было отобрано 10 проб природных вод: речные, озерные, болотные, свободные торфяные и подземные воды. Схема опробования природных вод представлена на рис. 1. В каждой точке опробования проводились измерения быстроменяющихся показателей: температура, рН, электропроводность. Химический состав вод исследовался традиционными методами анализа в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии (ТПУ). Групповой состав растворенных органических веществ в водах определялся с использованием метода **газовой хроматографии с масс-селективным и пламенно-ионизационным детекторами** в лаборатории разработки месторождений нефти и газа (ТПУ). При анализе природных вод использовалась методика 625 Агентства по защите окружающей среды МУК 4.1.663-97. Выбор данной методики обусловлен тем, что она не позволяет экстрагировать хлороформом самые известные органические соединения, растворенные в воде – фульвовые (ФК) и гуминовые кислоты (ГК) [4, 6]. В качестве внутреннего стандарта использовали дейтерированный нафталин (нафталин-D₈). Количественные расчеты проводили по площадям соответствующих пиков, соотносением с площадями внутреннего стандарта.

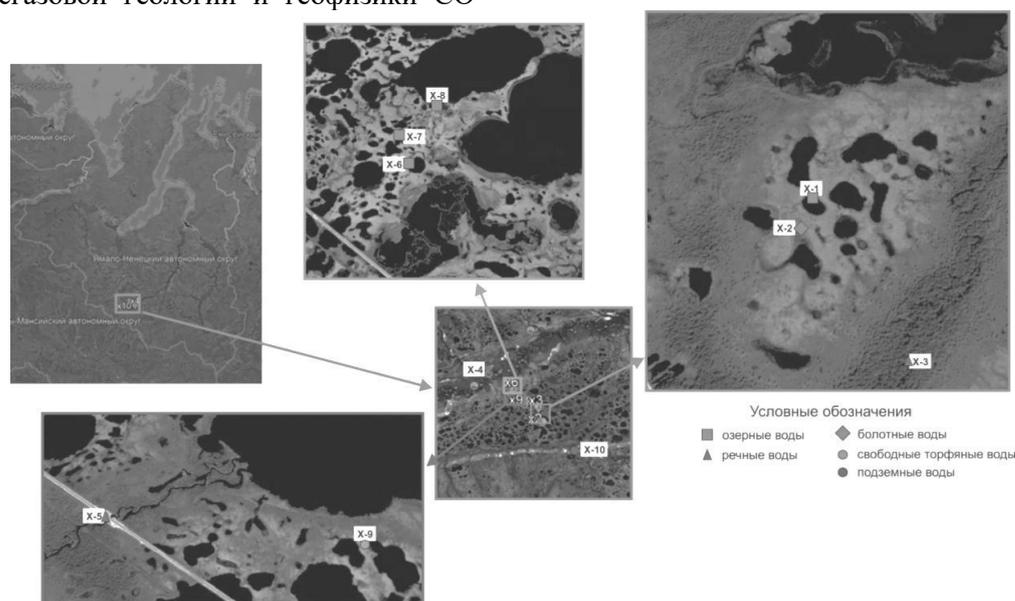


Рис. 1. Схема гидрогеохимического опробования природных вод на ключевом участке вблизи п. Ханымей

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В условиях потепления климата одним из ожидаемых последствий деградации вечной мерзлоты в Субарктике является усиление влияния подземных вод на химический состав вод поверхности суши. В связи с чем, на исследуемом ключевом участке был изучен химический состав всех типов вод. Полученные результаты приведены в табл. 1. Изученные речные воды в системе ручей – р. Лымбадьяха – р. Пякупур характеризуются увеличением значений рН от слабокислых до нейтральных, являются ультрапресными с выраженной тенденцией увеличения минерализации от 11 до 46 мг/л, что связано с влиянием поверхностного стока и наличием подземного питания у крупных рек с большим эрозионным врезом. Химический состав вод в системе изменяется от гидрокарбонатных кальциево-натриевых до гидрокарбонатных кальциевых. Содержание органического вещества в речных водах низкое (8 мг/л), а в воде р. Пякупур его концентрация снижается практически вдвое (4,9 мг/л). Аналогичные тенденции наблюдаются для ионов NH_4^+ , NO_3^- . Однако, в исследуемой системе речных вод наблюдается увеличение концентраций таких микроэлементов как Fe, Ni, Br, Sr, и Ba. Исследование химического состава озерных вод, показало, что все они являются кислыми и слабокислыми, ультрапресными (общая минерализация колеблется от 4 до 11 мг/л). По химическому составу воды, как правило, гидрокарбонатные кальциево-магниевые. Среди изученных вод отличается проба X-7. Вода данного озера является кислой (рН 4,49), сульфатно-хлоридной кальциево-магниевой, характеризу-

ется наиболее темной окраской, обеспеченной высоким содержанием органического вещества ($C_{\text{орг}}=28$ мг/л). Среди микроэлементов характерны высокие содержания для Fe, Ni, Cu, Zn, As. Данная вода по своим физико-химическим параметрам схожа со свободной торфяной водой (X-9). Болотные воды являются кислыми, ультрапресными (минерализация 20 мг/л). По химическому составу воды гидрокарбонатные кальциево-натриевые, отмечены высокие концентрации таких микроэлементов, как Mn, Sr, Br, Ba. Подземные воды (X-10) приурочены к отложениям эоцен-олигоцен-четвертичного гидрогеологического комплекса [2]. Характерной особенностью пресных подземных вод Ямало-Ненецкого автономного округа, в том числе и в п. Ханымей, является их низкая минерализация (160 мг/л). По химическому составу воды являются гидрокарбонатными кальциево-магниевыми, нейтральными (рН 6,8). Содержание основных солеобразующих компонентов как кальций (15 мг/л) и магний (8 мг/л) не велики. На фоне пониженных значений главных ионов резко выделяются высокие концентрации ионов железа (2 мг/л), а среди микроэлементов – Mn, Sr, Ba. Среди всех исследуемых типов вод на данном участке подземная вода содержит минимальную концентрацию органического вещества (3 мг/л). Присутствие в подземной воде ионов NH_4^+ и NO_3^- в концентрациях 0,87 и 0,21 мг/л объясняется высокой водопроницаемостью водовмещающих песчаных пород и весьма низкой природной защищенностью гидрогеологического разреза как от природных факторов [2] (торфяники, слагающие верх гидрогеологического разреза), так и антропогенных факторов, связанных с нефтегазодобывающей отраслью.

Таблица 1. Основные физико-химические показатели природных вод ключевого участка вблизи п. Ханымей

| Номер пробы | X-3 | X-5 | X-4 | X-7 | X-6 | X-1 | X-8 | X-2 | X-9 | X-10 |
|---------------------------------|-------------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|---------------|-------------------------|----------------|
| Тип вод | Речные воды | | | Озерные воды | | | | Болотные воды | Свободные торфяные воды | Подземные воды |
| рН | 5,75 | 6,12 | 6,97 | 4,49 | 6,69 | 6,17 | 5,07 | 5,44 | 4,17 | 6,84 |
| Минерализация, мг/л | 11,3 | 14,9 | 46,4 | 4,1 | 10,5 | 11,3 | 10,5 | 20,3 | 3,4 | 163,7 |
| $C_{\text{орг}}$, мг/л | 8,2 | 8,7 | 4,9 | 28,6 | 19,2 | 11,3 | 8,5 | 51,0 | 23,4 | 3,0 |
| ХПК, $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$ | 15,5 | 24,3 | 23,5 | 75,0 | 39,4 | 16,0 | 9,4 | 75,0 | 64,2 | <5 |
| ОП, $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$ | 11,2 | 12,4 | 7,2 | 53,8 | 29,2 | 14,7 | 12,4 | 67,2 | 41,0 | 4,4 |
| Нефтепродукты, мг/л | нпо | 0,014 | 0,009 | 0,150 | 1,110 | 0,007 | 0,049 | 0,170 | нпо | <0,005 |
| Алканы, мкг/л | 0,011 | 0,035 | 0,020 | 0,022 | 0,049 | 0,016 | 0,019 | 0,008 | 0,008 | 0,011 |
| Алкены, мкг/л | 0,003 | 0,023 | 0,002 | 0 | 0,014 | 0,004 | 0,006 | 0,005 | 0,013 | 0,007 |
| Спирты, мкг/л | 0,101 | 0,143 | 0,062 | 0,175 | 0,266 | 0,140 | 0,115 | 0,479 | 0,162 | 0,075 |
| Карбоновые | 0,170 | 0,291 | 0,169 | 0,416 | 0,483 | 0,226 | 0,184 | 0,415 | 0,257 | 0,224 |

| кислоты, мкг/л | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Простые эфиры, мкг/л | 0,023 | 0,022 | 0,008 | 0,028 | 0,029 | 0,019 | 0,027 | 0,027 | 0,026 | 0,023 |
| Сложные эфиры, мкг/л | 0,197 | 0,459 | 0,117 | 0,388 | 0,428 | 0,193 | 0,216 | 0,198 | 0,279 | 0,195 |
| Кетоны, мкг/л | 0,031 | 0,024 | 0,015 | 0,047 | 0,006 | 0,010 | 0,014 | 0,021 | 0,009 | 0,012 |
| Альдегиды, мкг/л | 0,013 | 0,019 | 0,010 | 0,026 | 0,018 | 0,010 | 0,012 | 0,015 | 0,008 | 0,001 |
| Амиды, мкг/л | 0,011 | 0,025 | 0,046 | 0,017 | 0,017 | 0,009 | 0,013 | 0,033 | 0,055 | 0,028 |

ХПК – химическое потребление кислорода; ОП – окисляемость перманганатная.

Установлено, что озерные и болотные воды, а также свободные торфяные воды богаты растворенным органическим веществом, что также подтверждается отношением $S_{орг}/$ минерализация и указывает на преимущественно органическую специфику исследуемых вод. Суммарное содержание $S_{орг}$ изменяется от 3 до 51 мг/л, при этом с увеличением минерализации и рН вод величина $S_{орг}$ уменьшается. Среди органических соединений в природных водах доминируют фульвовые кислоты, доля которых от $S_{орг}$ достигает 96 %. В природных водах, помимо гумусовых кислот, имеется ряд других органических микропримесей, которые также были изучены. В групповом составе растворенных органических микропримесей преобладают кислородсодержащие соединения, представленные карбоновыми кислотами, сложными и простыми эфирами, спиртами, альдегидами и кетонами. Кроме того, в водах присутствуют азотсодержащие соединения (амиды), а также алифатические углеводороды (алканы и алкены) в низких концентрациях. Основную долю растворенных органических микропримесей составляют карбоновые кислоты, сложные эфиры и спирты. В природных водах рассматриваемого участка в составе карбоновых кислот идентифицировано 18 соединений, в которых преобладают гомологи с четным числом атомов углерода. Среди кислот преобладают пальмитиновая, стеариновая и пеларгоновая кислоты. Сложные эфиры представлены 14 соединениями, доминирующими среди которых являются эфиры бензойной, пальмитиновой и уксусной кислот. Источниками данных кислот и их эфиров является высшая наземная растительность. Спирты в болотных водах представлены фенолом и его гомологами C_1 - C_3 , в остальных пробах преобладают высшие спирты нормального строения, стероиды и тритерпеноиды, включающие производные холестерина, холестерина, стигмастана, лупеола и бетулина. Углеводороды представлены n-алканами с нечетным количеством атомов углерода. При рассмотрении профиля распределения можно отметить бимодальный характер состава алканов с пиком на C_{13} и C_{24} . (X-4, X-6, X-9). В

остальных пробах установлено мономодальное распределение n-алканов менее C_{21} , которые характерны для фитопланктона, сине-зеленых водорослей и бактерий [5]. Содержание простых эфиров, кетонов, альдегидов и амидов характеризуются небольшим разнообразием и не превышает 0,12 мкг/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природные воды Субарктической территории являются кислыми, слабокислыми и лишь реки более крупного порядка и подземные воды являются нейтральными. По химическому составу воды в основном ультрапресные, гидрокарбонатные кальциевые или кальциево-магниевые. Все изученные воды обогащены растворенным органическим веществом, максимальные содержания которого характерны для болотных, озерных и свободных торфяных вод, а минимальные – для речных и подземных вод. В составе растворенного органического вещества доминируют фульвовые и гуминовые кислоты, а также присутствуют органические микропримеси. Максимальное число групп, составляющих микропримеси, и соединений в них, установлено в болотных и озерных водах. Групповой состав растворенного органического вещества в природных водах Субарктики представлен кислородсодержащими соединениями, среди которых преобладают карбоновые кислоты, сложные эфиры и спирты, а также присутствуют простые эфиры, альдегиды, кетоны, амиды, алканы и алкены.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №19-05-00290, №18-55-80015, а также гранта Президента РФ МК-160.2020.5. Анализ растворенных органических веществ проведен за счет средств РНФ №20-77-10084.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алтунина Л.К., Сваровская Л.И., Яценко И.Г., Ельчанинова Е.А. Экологическое состояние водных объектов на территории нефтедобывающих комплексов Среднего Приобья // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – № 3, С. 340–345.
DOI: 10.7868/S0028242117020034.

2. Бешенцев В. А. Пресные подземные воды Ямало-Ненецкого автономного округа. – Екатеринбург: Ин-т геологии и геохимии УрО РАН, 2006. – 149 с.
3. Моисеенко Т. И., Гашкина Н. А., Дину М. И., Хорошавин В. Ю., Кремлева Т. А. Влияние природных и антропогенных факторов на процессы закисления вод в гумидных регионах // Геохимия. – 2017. – № 1, С. 41–56. DOI: 10.7868/S0016752516120104
4. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Изд-во Московского университета, 1985. – 376 с.
5. Ogura K., Machilara T., Takada H. Diagenesis of biomarkers in Biwa lake sediments over 1 million years // Organic Geochemistry. – 1990. –V. 16. – P. 805–813.
6. Schmidt T.C. Recent trends in water analysis triggering future monitoring of organic micropollutants // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2018. – V. 410. – Iss. 17. – P. 3933–3941. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1015-9>.

Геохимическая характеристика водных объектов различной трофности с применением фильтрационных методов

Ивлева Е.А., Алехин Ю.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия,
E-mail: lendrover@list.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрен химический состав поверхностных вод двух объектов с различными геохимическими обстановками. Исследованы различия в закономерностях распределения элементов в эвтрофном и дистрофном водоемах Владимирской области. Для объектов проведен ряд фильтрационных экспериментов без замены мембраны (непрерывная фильтрация), позволяющих определить долю микроэлементов во взвешенных и растворенных фракциях и ассоциации микроэлементов, совместно мигрирующие в природной воде.

Geochemical characteristics of water bodies with various trophicity using filtration methods

Ivleva E.A., Alekhin Yu.V.

Lomonosov Moscow State University, Geological Department, Moscow, Russia

ABSTRACT: The chemical composition of the surface water of two objects with different geochemical composition was investigated. The patterns of distribution of elements in the eutrophic and dystrophic reservoirs of the Vladimir region were considered. A series of filtration experiments were carried out for these objects without replacing the membrane (continuous filtration) in order to determine the proportion of trace elements in colloidal and dissolved fractions and the association of trace elements in natural water.

ВВЕДЕНИЕ

Для изучения распределения частиц природной воды по фракциям различной размерности часто используют фильтрационные методы, в частности методы мембранного разделения [2-5]. Они основаны на разделении веществ в растворах при фильтрации через полупроницаемые мембраны. В большинстве случаев разделение фракций природных вод по размерам осуществляется методом каскадной фильтрации [1]. В этом случае сначала вода фильтруется через грубопористый фильтр, а по мере ухудшения фильтрационных свойств (снижения объемной скорости фильтрации) заменяется на другой, с меньшим номиналом пор. В данной работе предлагается рассмотреть альтернативный способ изучения распределения элементов – непрерывную фильтрацию без замены разделяющей перегородки.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для исследования элементного состава природных вод и распределения фракций по взвешенным и растворенным формам, были выбраны 2 объекта с различной трофностью: дистрофное озеро Игнатково и эвтрофное озеро Ершевик (Владимирская область). Водные пробы для проведения анализов были отобраны в летний период 2015 года.

Для проведения эксперимента собиралась установка, состоящая из контейнера (материал – полипропилен), куда полностью погружался фильтр (фильтр-пластина, запаянная по пери-

метру пластиковой окантовкой, площадью 231,6 см²), а затем проба воды. После прохождения через фильтр-пластину, вода попадала в нижнюю ёмкость с пробоприёмником.

Фильтрация осуществлялась без прилагаемого давления и без перемешивания, заземленный воздух из фильтра был удален. В качестве фильтра использовался ядерный трековый фильтр ФиТреМ-0,2 фирмы ИННИТ (Дубна).

Фильтрация каждой серии заключалась в непрерывном пропускании 10 литров воды через фильтр с номиналом пор 0.2 мкм и отборе проб в точках 1, 3, 5, 10 литров в 50 мл пробирки. В пробах были определены содержания Li, B, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Pb, U, Ti, V, Cr, Co, As, Na, Mg, Ca, K, Fe, P.

Определения содержаний элементов проводились на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой. Посредством расчета критерия Пирсона была произведена оценка совместной миграции элементов в последовательных фильтрациях.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

И ОБСУЖДЕНИЕ

Для озера Ершевик при фильтрации через фильтр с номиналом пор 0.2 мкм можно выделить следующие группы элементов в отношении взвешенной и растворенной фракции: элементы, значительно связанные со взвешенной фракцией (>30% элемента присутствует во фракции больше 0.2 мкм) – Mn, Fe, Pb, Ti, V, Y, Na, U, As, Sr, P, Zr, Cr, Mo, и незначительно (<30%) – Mg, Ca, K, Co; и элементы, присут-

ствующие в растворенном виде, не задерживающиеся на фильтрах - Li, B, Rb. Доля элементов, связанных со взвешенными веществами и задерживающаяся на фильтре, составляет (по убыванию доли элемента во взвешенной фракции, %): Mn - 98, Fe - 89, Pb - 83, Ti - 82, V - 77, Y - 70, Na - 69, U - 64, As - 52, Sr - 48, P - 47, Zr - 45, Cr - 37, Mo - 37, Mg - 29, Ca - 24, K - 18. Вид кривых содержаний элементов от профильтрованного объема показан на рисунках 1-4. По распределению элементов в фильтрах можно выделить группы: элементы, концентрация которых в фильтрате остается практически постоянной - Mg, Ca, K, Na, U, Cd, Mo; элементы, концентрация которых постепенно уменьшается - Fe, Co, Pb, V; элементы, содержания которых меняются, часто увеличиваясь к 3-5 литрам - Cr, Ti, As, P, Y, Zr. Для озера Ершевик отмечается совместная миграция Fe, V, Y, U, Sr, Pb; Cr, Ti.

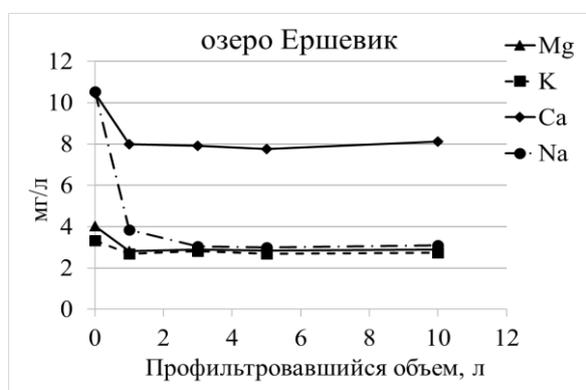


Рис.1. Содержание макроэлементов в природной воде (точка 0) и фильтрах (точки 1-10)

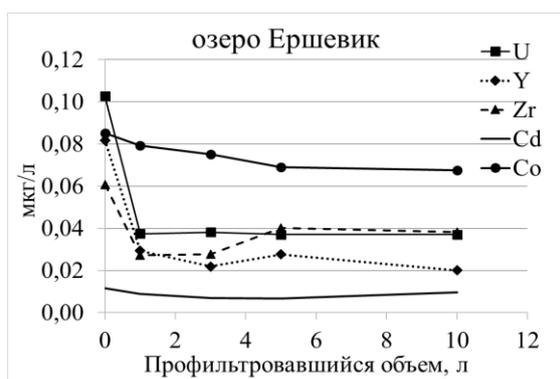


Рис.2. Содержание U, Y, Zr, Cd, Co в природной воде (т. 0) и фильтрах (т. 1-10)

По распределению в процессе фильтрации для озера Игнатково (рис. 5-8) в отношении взвешенной и растворенной фракции можно выделить группы: элементы, значительно связанные со взвешенным веществом (>30% элемента во фракции больше 0.2 мкм) - P, Fe, Ca, Sr, и слабо - Mg, Ti, Na, K, Mn, Pb, Mo, V, Y, Cr; и элементы, присутствующие в данном объекте в растворенном виде, не задерживающиеся на фильтрах - Li, B, Rb, Co, As, Y, Zr, U. Доля

элементов, связанных со взвешенными веществами составляет (в %): для P-72, Fe-52, Ca-46, Sr-40, Mg-23, Ti-22, Na-17, K-16, Mn-16, Pb-14, Mo-8, V-6, Cr-5. По распределению элементов в фильтрах можно выделить следующие группы: элементы, концентрация которых остается практически постоянной - Mg, Ca, K, Na, Y, Zr; элементы, концентрация которых во взвешенной фракции постепенно увеличивается - Mo, P; элементы, содержания которых меняются, часто увеличиваясь к 3-5 литрам - Fe, Cr, Ti, As, Pb, V. Отмечается совместная миграция Fe, Sr, Ti.

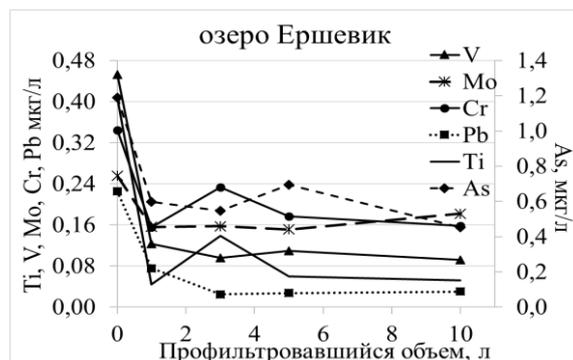


Рис.3. Содержание V, Mo, Cr, Pb, Ti, As в природной воде (т. 0) и фильтрах (т. 1-10)

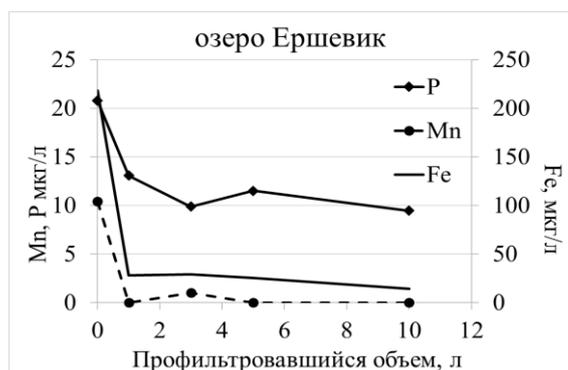


Рис. 4. Содержание P, Mn, Fe в природной воде (т. 0) и фильтрах (т. 1-10)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сравнивая химический состав водных объектов, можно сказать, что более высокими концентрациями характеризуется эвтрофное озеро Ершевик. Рассматривая серию последовательных фильтратов, можно отметить, что для обоих объектов набор элементов, связанных со взвешенной фракцией практически идентичен (P, Fe, Ca, Sr, Mg, Ti, Na, K, Mn, Pb, Mo, V, Y, Cr присутствуют во взвешенной фракции в обоих объектах), однако доля элементов, связанных со взвешенным веществом, больше в озере Ершевик, нежели в озере Игнатково. Содержания в фильтрах таких элементов, как Mg, Ca, K, Na остается постоянным не зависимо от объекта, содержания Cr, Ti, As меняются в обоих объектах, увеличиваясь к 3-5 литрам, что может указывать на накопление

слоя осадка на фильтре, обеспечивающего переход этих элементов в раствор по мере увеличения их количества на мембране.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-35-90088, № 19-05-00519

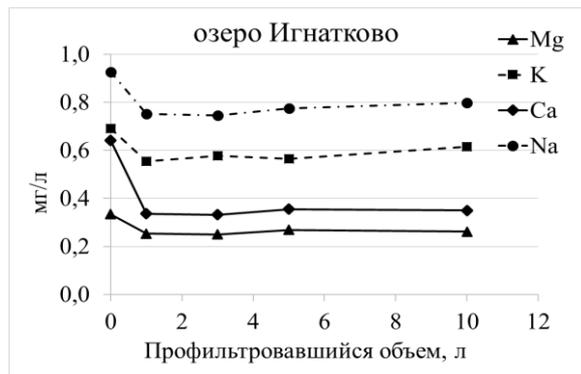


Рис. 5. Содержание макроэлементов в природной воде (т. 0) и фильтрах (т. 1-10)

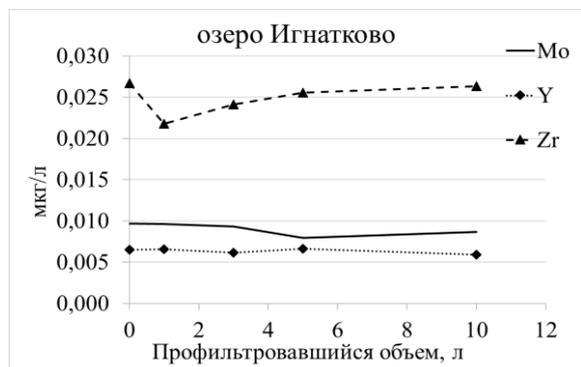


Рис.6. Содержание Mo, Zr, Y в природной воде (т. 0) и фильтрах (т. 1-10)

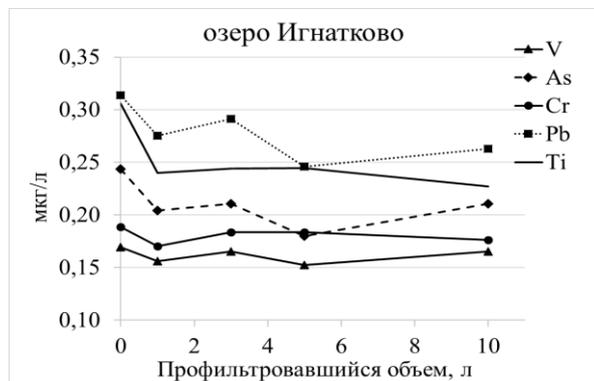


Рис.7. Содержание V, As, Cr, Pb, Ti в природной воде (т. 0) и фильтрах (т. 1-10)

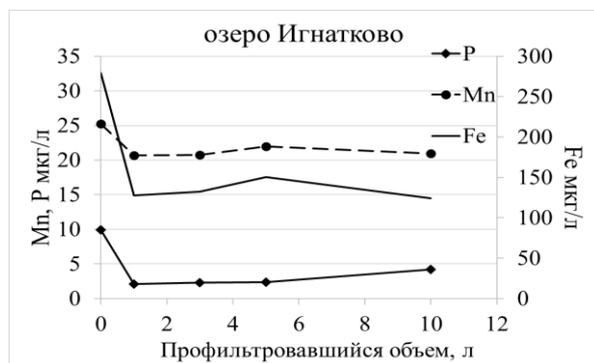


Рис. 8. Содержание P, Mn, Fe в природной воде (т. 0) и фильтрах (т. 1-10)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Ситникова М.В. Результаты изучения совместной миграции микроэлементов и органического вещества в речном стоке бореальной зоны – Вестник Московского университета. Геология, 2010 – Т. 6(4). – С. 49-55.
2. Benoit G. Evidence of the particle concentration effect for lead and other metals in freshwaters based on ultraclean technique analysis – Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995 – V. 59 – P. 2677-2687.
3. Dupre B., Viers J., Dandurand J.-L., Polve M., Benezeth P., Vervier Ph., Braun J.-J. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions – Chemical Geology, 1999 – V. 160 – P. 63-80.
4. Hoffmann S.R., Shafer M.M., Babiarz C.L., Armstrong D.E. A critical evaluation of tangential-flow ultrafiltration for trace metal studies in freshwater systems. 1. Organic carbon – Environmental Science & Technology, 2000 – V. 34 – P. 3420-3427.
5. Howe K.J., Clark M.M. Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters – Environmental Science & Technology, 2002 – V. 36 – P. 3571-3576.

Химический состав подземных вод источников нецентрализованного водоснабжения Томского района Томской области и его возможное влияние на здоровье человека

Колубаева Ю.В.

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Томск, Россия, E-mail: kolubaeva@inbox.ru

АННОТАЦИЯ: Приведены результаты изучения химического состава подземных вод источников нецентрализованного водоснабжения территории Томского района Томской области. Установлены высокие концентрации следующих компонентов: Жоб, Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Fe, Mn и др. Для NO_3^- , Fe и Mn наблюдается многократное превышение не только фоновых значений для данной территории, но и ПДК для питьевых вод. Приведен обзор возможных случаев влияния избыточных содержаний компонентов химического состава вод на организм человека и связанных с этим заболеваний.

Chemical composition of underground water sources of non-centralized water supply in the Tomsk region of the Tomsk oblast and its possible impact on human health

Kolubaeva Yu.V.

Tomsk branch of the Trofimuk institute of petroleum geology and geophysics of Siberian branch of Russian academy of sciences, Tomsk, Russia, E-mail: kolubaeva@inbox.ru

ABSTRACT: The results of studying the chemical composition of groundwater in non-centralized water supply sources in the Tomsk region of the Tomsk oblast are presented. High concentrations of the following components were found: hardness of water, Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Fe, Mn, etc. For NO_3^- , Fe and Mn there is a multiple excess of not only background values for this territory but also MPC for drinking water. A review of possible cases of the influence of excess contents of the components of the chemical composition of water on the human body and related diseases is presented.

ВВЕДЕНИЕ

Подземные воды, отобранные из родников, колодцев и одиночных скважин для жителей сельской местности, садово-огороднических товариществ, поселков коттеджного типа порой являются единственным источником питьевых вод. Но, как известно, именно подземные воды нецентрализованного водоснабжения наиболее подвержены загрязнению ввиду неглубокого их залегания, отсутствия зон санитарной охраны, применения местным населением различных удобрений на участках и др. При этом именно с питьевой водой человек получает до 25 % суточной потребности организма в химических веществах, контроль за содержанием которых в водах нецентрализованных источников водоснабжения, как правило, никак не осуществляется. В связи с этим интерес к вопросу изучения химического состава подземных вод данного вида водопользования с целью выявления возможных компонентов-загрязнителей носит не случайный характер.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Было исследовано 9 образцов подземных вод (табл. 1) источников нецентрализованного водоснабжения территории Томского района Томской области (в основном, рыхлых неоген-четвертичных отложений (рис. 1)). При опросе местных жителей было установлено, что, как

правило, воду употребляют для питья без какой-либо предварительной обработки. Отбор проб подземных вод осуществлялся в летний межсезонный период. Их химический состав выполнен в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета по аттестованным методикам, включенным в федеральный информационный фонд.

Таблица 1. Характеристика водопунктов

| № п/п | Номер пробы | Тип водопункта | Примечания |
|-------|-------------|----------------|---------------------------------------|
| 1 | 334Д | Родник | Пьют без кипячения |
| 2 | 335Д | Скважина | Пьют без кипячения |
| 3 | 336Д | Родник | Пьют без кипячения |
| 4 | 337Д | Скважина | Вода с ржавчиной, отстаивают, кипятят |
| 5 | 338Д | Колодец | Пьют без кипячения |
| 6 | 339Д | Колодец | Используют для полива |
| 7 | 340Д | Скважина | Пьют без кипячения |
| 8 | 341Д | Колодец | Пьют без кипячения |
| 9 | 342Д | Скважина | Пьют без кипячения |

Оценка качества подземных вод осуществлялась путем сравнения показателей содержания веществ в исследуемых пробах воды с данными, накопленными за годы многолетних исследований, отвечающими средним условиям, характерным для данной территории (т. е. по фо-

ну) [9, 16, 20, 21], а также по нормам СанПиН 2.1.4.1074-01 [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты изучения химического состава вод (табл. 2) показали, что по составу все исследованные подземные воды являются пресными (общая минерализация колеблется от 423 до 788 мг/л), нейтральными и слабощелочными (рН составляет 7,2–8,5), от умеренно жестких до очень жестких (величина общей жесткости изменяется от 5,1 до 10,7 мг-экв/л), преимущественно гидрокарбонатными кальциевыми.

В химическом составе исследуемых вод присутствуют макрокомпоненты, содержания которых не только многократно превышают естественный фон для данной территории (SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+), но и в несколько раз действующие для них санитарно-гигиенические нормативы (NO_3^-). При фоновых концентрациях SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ 5-10 мг/л наблюдается их превышение в 5-

10 раз; K^+ – почти в 10 раз при фоне 1,6 мг/л. Особенно обращают на себя внимание концентрации NO_3^- , превышающие фоновые значения (0,4 мг/л) вплоть до сотен раз. При этом относительно ПДК (равной 45 мг/л) концентрации NO_3^- также значительно превышены (174 мг/л > 3 ПДК). Это касается пробы 338Д, в которой содержание последнего настолько высоко, что он входит в формулу ионно-солевого состава, доля NO_3^- в анионном составе вод достигает 28,7 экв-%. Кроме того, в рассматриваемой пробе наряду с высокими концентрациями NO_3^- наблюдаются повышенные содержания K^+ , SO_4^{2-} и Cl^- , их доли в процентном соотношении также растут. Для проб воды 335Д и 341Д наблюдается аналогичная картина. Во всех трех перечисленных пробах вод отмечаются наивысшие концентрации иона Ca^{2+} , что обуславливает наличие высоких значений (выше ПДК) показателя общей жесткости.

Таблица 2. Химический состав подземных вод

| Компонент раствора | 334Д | 335Д | 336Д | 337Д | 338Д | 339Д | 340Д | 341Д | 342Д | ПДК | Фон* |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|-----------------------------|----------|------|
| рН (лабораторное) | 8,0 | 7,3 | 8,0 | 7,2 | 8,5 | 7,9 | 7,6 | 7,6 | 7,6 | 6-9 | 7,4 |
| Об.ж, мг-экв/л | 5,1 | 10,7 | 6,7 | 5,3 | 8,0 | 5,2 | 5,3 | 8,9 | 5,7 | 7 | 5,9 |
| CO_2 , мг/л | 9,7 | 19,4 | 8,8 | 14,1 | <4 | 11,4 | 9,7 | 13,2 | 9,7 | | 12,7 |
| HCO_3^- , мг/л | 317 | 464 | 409 | 329 | 220 | 281 | 427 | 420 | 378 | | 375 |
| SO_4^{2-} , мг/л | 0,5 | 50 | 5,0 | <0,1 | 83 | 10,7 | <0,1 | 36 | 1,7 | 500 | 5,8 |
| Cl^- , мг/л | 5,9 | 49 | 10 | 0,5 | 43,3 | 7,6 | 1,5 | 22 | 0,6 | 350 | 5,0 |
| Ca^{2+} , мг/л | 81 | 190 | 106 | 86 | 132 | 88 | 76 | 148 | 78 | | 93 |
| Mg^{2+} , мг/л | 12 | 14 | 17 | 12 | 17 | 9 | 18 | 18 | 22 | | 14 |
| Na^+ , мг/л | 6,1 | 19 | 13 | 7,2 | 26 | 6,9 | 47 | 8,7 | 19 | 200 | 11 |
| K^+ , мг/л | 0,4 | 1,9 | 0,7 | 0,7 | 15 | 2,5 | 1,3 | 0,6 | 0,4 | | 1,6 |
| NO_2^- , мг/л | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | 3,3 | 0,05 |
| NO_3^- , мг/л | 0,14 | 91,7 | 7,6 | <0,1 | 174 | 25,8 | <0,1 | 61 | <0,1 | 45 | 0,4 |
| NH_4^+ , мг/л | 0,19 | 0,33 | 0,09 | 0,53 | 0,13 | 0,17 | 0,73 | 0,16 | 0,17 | 2,5 | 0,5 |
| PO_4^{3-} , мг/л | 0,3 | <0,05 | 0,24 | 0,05 | 0,8 | 0,12 | 0,13 | 0,06 | 0,08 | 3,5 | |
| Ок. перм.***, мг O_2 /дм 3 | <0,25 | 1,7 | <0,25 | 3 | 2,1 | 1,6 | 0,9 | 0,5 | 0,7 | 5,0 | |
| ХПК***, мг O_2 /дм 3 | 6 | 10,5 | 4 | 4,6 | 11,9 | 5,3 | 5,3 | 4,5 | 8,8 | 15 | |
| Si, мг/л | 4,8 | 4,1 | 4,0 | 6,5 | 3,4 | 2,0 | 7,5 | 3,9 | 4,4 | 10 | 5,3 |
| Сорг, мг/л | 2,1 | 2,7 | 4,2 | 2,4 | 4,3 | 2,9 | 2,9 | 1,6 | 1,7 | | |
| Fe общ, мг/л | 0,01 | 0,3 | 0,04 | 15,5 | 0,1 | 0,13 | 0,9 | 0,04 | 0,34 | 0,3 | 0,5 |
| M****, мг/л | 423 | 788 | 561 | 436 | 549 | 406 | 571 | 653 | 500 | | 507 |
| I общ, мкг/л | 3,2 | 28 | 4,3 | 4,5 | 3,4 | 6,1 | 13 | 19 | 28 | | |
| F, мкг/л | 140 | 90 | 230 | 260 | 80 | 140 | 80 | 190 | 160 | 700-1500 | 230 |
| Mn, мкг/л | <5 | 1700 | 25 | 300 | <5 | 8,4 | 1200 | <5 | 820 | 100 | 100 |
| Zn, мкг/л | 9,1 | 3,7 | 2,6 | 11 | 9,7 | 36 | 1,9 | 9,7 | 3,4 | 5000 | 12 |
| Pb, мкг/л | 0,54 | 0,24 | 0,31 | 0,63 | 0,3 | 0,57 | 0,3 | 0,31 | 0,25 | 30 | 1,4 |
| Cu, мкг/л | 1,9 | 2,1 | 2,0 | 8,2 | 2,3 | 3,7 | 1,8 | 1,8 | 2,6 | 1000 | 0,8 |
| As, мкг/л | 0,7 | 1,3 | 0,5 | 11 | 0,8 | 13 | 0,8 | 0,5 | 0,5 | 50 | 5,1 |
| Al, мкг/л | 2 | 16 | 4,3 | 170 | 19 | 168 | 50 | 48 | 180 | 500 | 85 |
| Формула ионно-солевого состава | HCO_3/Ca | HCO_3/Ca | HCO_3/Ca | HCO_3/Ca | $\text{HCO}_3\text{-NO}_3/\text{Ca}$ | HCO_3/Ca | $\text{HCO}_3/\text{Ca-Na-Mg}$ | HCO_3/Ca | $\text{HCO}_3/\text{Ca-Mg}$ | | |

*Фон – значения содержаний веществ, накопленные за годы многолетних исследований, **Ок. перм. – окисляемость перманганатная, *** – химическое потребление кислорода, ****М – общая минерализация; жирным выделены концентрации компонентов, превышающих ПДК для питьевых вод

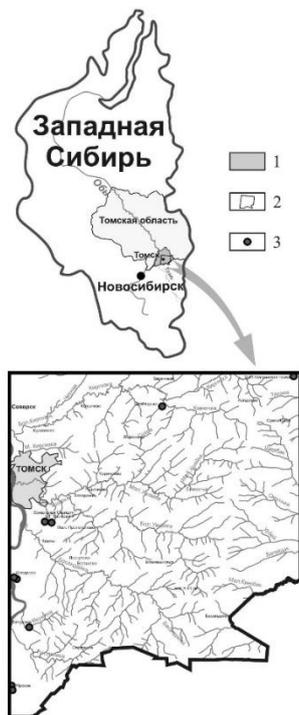


Рис. 1. Схема гидрогеохимического опробования: 1 – Томский район; 2 – участок исследований; 3 – точки опробования

Наряду с повышенными содержаниями перечисленных элементов химического состава вод санитарно-гигиенические нормативы превышают также Fe общее и Mn. При этом уровень их содержаний по сравнению с элементами макрокомпонентного состава (описанными выше) в меньшей степени определяются действием антропогенных факторов. Многолетний анализ данных о результатах исследований питьевой воды в подземных источниках свидетельствует о постоянстве уровня природного химического загрязнения [3, 4, 6, 10, 13, 15, 18, 19]. Формированию на изучаемой территории региональной гидрогеохимической провинции с повышенными содержаниями Fe и Mn способствовали естественные геохимические процессы изменения химического состава пресных подземных вод в течение длительного геологического периода [11]. Согласно [17] Fe и Mn отнесены к приоритетным веществам, содержащимся в подземной воде, имеющим коэффициент опасности для здоровья человека более 0,05. При этом среди химических веществ вклад железа в суммарную величину коэффициента опасности достигает порядка 50 %.

Присущие исходным природным водам высокие концентрации железа, марганца, показателей общей жесткости практически не снижаются перед использованием потребителем, они

могут попадать в организм человека и оказывать негативное влияние [12; 17].

По результатам приведенных в работе данных видно, что пробам 335Д, 338Д и 341Д явно присуще химическое загрязнение по ряду компонентов (табл. 2). Во всех случаях вода используется в питьевых целях без подготовки. При этом, как известно, избыточное содержание компонентов-загрязнителей может оказывать вредное воздействие на здоровье человека. В таблице 3 приводится перечень возможного влияния на организм человека избыточных содержаний основных компонентов химического состава исследуемых вод и заболеваний, возникающих при употреблении вод ненадлежащего качества [1, 2, 5, 7, 8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ химического состава вод показал, что из девяти изученных проб воды только воды одной пробы (334Д) характеризуются полным отсутствием в их составе веществ в концентрациях, превышающих фоновые значения для данной территории и установленные для них ПДК в питьевых водах.

К приоритетным веществам, содержащимся в подземной воде исследуемой территории, отнесены Fe и Mn. Обнаруженные избыточные содержания некоторых компонентов, превышающие нормативные величины (ПДК), не обязательно могут привести к значительному риску для здоровья. Однако, с целью предотвращения развития негативных последствий для здоровья местного населения этот факт следует учитывать и рассматривать в качестве признака, свидетельствующего о необходимости повторного отбора проб для некоторых источников, а также выбора объектов для ведения мониторинга. Таким образом, для улучшения качества хозяйственно-питьевого водоснабжения сельской местности, в частности, Томского района необходимо предотвращать и устранять загрязнения подземных вод продуктами фермерской деятельности, предоставлять жителям информацию об индивидуальных средствах очистки питьевой воды; целесообразно также рекомендовать доступные населению простые способы обработки, такие как отстаивание, кипячение и фильтрование.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 20-77-10084.

Таблица 3. Влияние избыточных содержаний компонентов химического состава вод на организм человека и развитие возможных заболеваний

| Компонент химического состава | Возможное влияние на организм и заболевание |
|-------------------------------|--|
| Жесткость воды | Желчнокаменная и мочекаменная болезни |
| Нитраты | Атрофический гастрит, рак желудка, хронический бронхит, туберкулез, отрицательное влияние на нервную и сердечно-сосудистую системы |
| Сульфаты | Нарушение деятельности желудочно-кишечного тракта |
| Хлориды | Повышение артериального давления, сухой кашель, боль в голове и в груди, резь в глазах, слезотечение, расстройства деятельности желудочно-кишечного тракта, атеросклероз, появление угрей, аллергические реакции |
| Натрий | Жажда, отеки, аллергические реакции |
| Калий | Нервно-мышечные расстройства, повышенная потливость, возбудимость, раздражительность и плаксивость, чувство жажды, приводящее к частым мочеиспусканиям; нарушение деятельности желудочно-кишечного тракта. |
| Железо | Увеличение риска инфарктов, ухудшение репродуктивной функции организма, аллергические реакции, зуд |
| Марганец | Нарушения функционирования центральной нервной системы (утомляемость, сонливость, ухудшение функций памяти) |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. – М.: Медицина, 1991. – 496 с.
2. Бышевский А.Ш., Терсенов О.А. Биохимия для врача. – Екатеринбург, 1994. – 378 с.
3. Видяйкина Н.В. Обеспечение экологической безопасности при использовании сельским населением подземных вод для питьевых целей (на примере Томской области и Ханты-Мансийского автономного округа). Дис. ...канд. геол.-мин. наук. – Томск, 2010. – 163 с.
4. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода - порода. Т.2. Система вода - порода в условиях зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев [и др.], отв. редактор Б.Н. Рыженко. – Изд-во СО РАН, 2007. – 389 с.
5. Егорова Н.А. Экологический риск и здоровье человека: проблемы взаимодействия // Материалы научной сессии отделения профилактической медицины РАМН. – М.: Наука, 2002. – С. 38–40.
6. Ермашова Н.А. Геохимия подземных вод зоны активного водообмена Томской области в связи с решением вопросов водоснабжения и охраны: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – Томск, 1998. – 44 с.
7. Зуев Е.Т., Фомин Г.С. Питьевая и минеральная вода. Требования мировых и европейских стандартов к качеству и безопасности. – М.: Протектор, 2003. – 320 с.
8. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1993. – 611 с.
9. Колубаева Ю.В. Гидрогеохимия северо-восточной части Колывань-Томской складчатой зоны: дис. ... канд. геол.-мин. наук. – Томск, 2015. – 191 с.
10. Кончакова Н.В. Геохимия и санитарно-гигиеническая типизация подземных вод, используемых в питьевых целях в Томской области и Ханты-Мансийском автономном округе // Вода: химия и экология. – 2012. – № 1. – С. 24-31.
11. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. – 672 с.

12. Лукашевич О.Д. Экологический риск при использовании источников нецентрализованного питьевого водоснабжения // Безопасность жизнедеятельности. – 2007. – № 3. – С. 15-21.
13. Покровский Д.С., Дутова Е.М., Рогов Г.М. Качество природных питьевых вод и технологии водоподготовки в условиях юга Сибирского региона: учеб. пособие. – Томск: Изд. ТГАСУ, 2006. – 96 с.
14. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 2002. – 103 с.
15. Смоленцев Ю.К. Пресные подземные воды Западно-Сибирского мегабассейна (формирование и практическое использование): автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. – Иркутск, 1996. – 50 с.
16. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – 2-е изд. испр. и доп. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
17. Янкович Е.П., Осипова Н.А., Льготин В.А., Лукашевич О.Д., Янкович К.С. Химический состав подземных вод как фактор риска для здоровья населения (на примере Томского района Томской области) // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 3. – С. 786-794.
18. Ivanova I.S., Lepokurova O.E., Pokrovsky O.S., Shvartsev S.L. Geochemistry of Iron in Fresh Groundwater of the Sredneobskoy Basin, Russia // Procedia Earth and Planetary Science. – 2013. – №. 7. – P. 385–388.
19. Ivanova I.S., Lepokurova O.E., Pokrovsky O.S., Shvartsev S.L. Iron-containing groundwater in the upper hydrodynamic zone in the central part of West-Siberian artesian basin // Water Resources. – 2014. – V. 41. – Is. 5. – P. 619-619.
20. Kolubaeva Yu.V., Kopylova Yu.G., Shvartsev S.L. Hydrogeochemistry of northern part of Kolyvan-Tomsk folded zone (south-east of Western Siberia, Russia) // 15th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2015: Conference proceedings. – 2015. – V. 1 (3). – P. 347-354.
21. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the earth // Geochemistry International. – Vol.46. – №13. – 2008. – P.1285-1398.

Преобразование состава Fe - Mn подземных вод и минералов в водоносном горизонте при подготовке питьевых вод *in situ*

Кулаков В.В.

Институт водных и экологических проблем, Хабаровск, Россия, E-mail: vvkulakov@mail.ru

Бердников Н.В.

Институт тектоники и геофизики, Хабаровск, Россия, E-mail: nick@itig.as.khb.ru

АННОТАЦИЯ. Рассматриваются биогеохимические техногенные процессы, протекающие при эксплуатации водозабора в районе г. Хабаровска с водоподготовкой питьевых подземных вод и удалением железа и марганца непосредственно в водоносном горизонте с использованием технологии *in situ* (в пласте). На материале керна наблюдательных скважин изучены минеральные изменения, происходящие в зоне биогеохимического реактора. В водоносном горизонте идут естественные процессы разрушения матричных минералов песков – полевых шпатов, пироксенов, сидерита, в меньшей мере – кварца. В подземных водах возрастают содержания Na, K, Al, Ca, Si, которые участвуют в образовании вторичных минералов – глинистых и аморфного кремнезема. Образуются твердые продукты разрушения – микрообломки минералов. Цементирование водоносных песчано-гравийных отложений в процессе геологического развития происходит по всему геологическому разрезу. В зонах биогеохимических реакторов к этим продуктам добавляются окисленные формы железа и марганца, которые вместе с твердыми продуктами разрушения и глинистыми минералами образуют специфический нерастворимый в кислотах композит, участвующий в кольматаже прифильтрового пространства эксплуатационных скважин. Наблюдается формирование вторичного сидерита с увеличением в его составе доли марганца и коррозия полевых шпатов.

Transformation of the composition of Fe - Mn groundwater and minerals *in situ* treatment of drinking water in the aquifer

Kulakov V.V.

Institute of Water and Ecology Problems, Khabarovsk, Russia, E-mail: vvkulakov@mail.ru

Berdnikov N.V.

Institute of tectonics and Geophysics, Khabarovsk, 680000 Russia, E-mail: nick@itig.as.khb.ru

ABSTRACT. Biogeochemical technogenic processes occurring during the operation of a water intake in the Khabarovsk region with water treatment of drinking groundwater and removal of iron and manganese directly in the aquifer using *in situ* technology (in the reservoir) are considered.

Mineral changes occurring in the zone of the biogeochemical reactor were studied using the core material of observation wells. In the aquifer there are natural processes of destruction of matrix minerals of sand-feldspar, pyroxene, siderite, to a lesser extent - quartz. In groundwater, the content of Na, K, Al, Ca, Si increases, which are involved in the formation of secondary minerals – clay and amorphous silica. Solid products of destruction are formed-micro-fragments of minerals. Cementing of water-bearing sand and gravel deposits in the course of geological development occurs throughout the geological section. In the zones of biogeochemical reactors, oxidized forms of iron and manganese are added to these products, which, together with solid products of destruction and clay minerals, form a specific acid-insoluble composite that participates in the colmatage of the screen space of production wells. The formation of secondary siderite with an increase in the proportion of manganese in its composition and corrosion of feldspar is observed.

ВВЕДЕНИЕ

Территория Приамурья входит в провинцию железосодержащих и марганецсодержащих пресных подземных вод Дальнего Востока России. Площади распространения подземных вод с повышенными концентрациями железа и марганца приурочены к артезианским бассейнам и долинам рек, выполненным кайнозойскими рыхлыми осадочными отложениями [3, 15]. Именно с водами этого качества, не удовлетворяющего нормативные показатели для питьевых вод и требующего проведения водоподготовки, связаны все крупные месторождения подземных вод региона.

В области водоподготовки питьевых вод, содержащих избыточные концентрации нормируемых компонентов, единственной безотходной технологией является внутриводопроводная очистка подземных вод, успешно используемая на водозаборах за рубежом и известная более 100 лет [2, 4, 10]. Однако, свое развитие в практике обеспечения населения питьевой подземной водой она получила в 70-е годы 20-го века, когда появилась возможность автоматического управления процессом водоподготовки. В основу технологии обезжелезивания и деманганации подземных вод в водоносном горизонте

те заложена возможность искусственного создания в нем на участках водозаборных скважин гидрогеохимических зон, резко отличающихся по окислительно-восстановительным условиям от природных [1, 5, 8, 9, 14, 16].

При выборе наилучшей доступной технологии водоподготовки строящегося водозабора на Тунгусском месторождении подземных вод для водоснабжения Хабаровска предпочтение было отдано внутрислоевой очистке, что обосновывалось как результатами специальных технологических исследований, выполненных на месторождении в 1993 – 96 г. г. [1], так и на пилотной установке Тунгусского водозабора в 2007-2011 гг. [9, 10].

В водоносном горизонте при водоподготовке питьевых вод идут процессы разрушения породообразующих минералов с образованием вторичных минералов – аморфного кремнезема, глинистых минералов и вторичного сидерита. Кроме того, образуются твердые продукты разрушения. Они участвуют в кольматаже прищелевого пространства фильтров эксплуатационных скважин. Регенерационные мероприятия приводят лишь к частичному восстановлению удельного дебита скважин [6, 7].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Тунгусское месторождение подземных вод приурочено к водоносному горизонту плиоцен-нижнечетвертичных аллювиальных отложений долины р. Амура. Он развит повсеместно и перекрыт четвертичными аллювиальными и озерно-аллювиальными отложениями мощностью от 6 до 18 м. Водоносный горизонт сложен разнородными песками с гравием и галькой, с прослоями глинистых песков, песчаников и алевролитов. Мощность водоносного горизонта в среднем составляет 60 м. Горизонт перекрыт суглинками и глинами мощностью от 2 до 8 м, а подстилается миоценовыми угленосными отложениями ушумунской свиты.

Водовмещающие породы представлены кварцполевошпатовыми песками с гравием и галькой, отмечаются прослой глинистых песков и алевролитов. В песках присутствует сидерит в виде бурой кристаллической массы, развивающейся в пространстве между песчинок. В целом содержание сидерита увеличивается с глубиной, однако часто он образует линзы и стяжения с содержанием до 40-50 вес.%. Фиксируется также незначительное количество глинистого материала, растительных остатков и аморфного кремнезема [6, 7, 9].

Подземные воды водоносного горизонта имеют минерализацию подземных вод около 200 мг/дм³, по химическому составу воды гидрокарбонатные натриевые. Качество воды со-

ответствует нормативным требованиям, за исключением следующих показателей: запах сероводорода, содержание общего железа (от 12,3 до 28 мг/дм³), марганца (от 0,38 до 1,96 мг/дм³), бария (от 0,077 до 0,164 мг/дм³) и кремния (от 11,2 до 19,3 мг/дм³). Аномальными показателями являются: очень низкое значение рН находящееся в диапазоне 5,9 - 6,1, очень высокая концентрация растворенной двуокиси углерода (СО₂) - 220 - 250 мг/дм³.

Пилотная установка включала 3 эксплуатационных и 14 наблюдательных скважин, а также узел обогащения кислородом и распределения закачиваемой воды. В соответствии с технологией SUBTERRA скважины 1105 и 1106 попеременно работали в режимах закачки и откачки [9, 10]. Эксплуатация пилотной установки осуществлялась с октября 2007 года по сентябрь 2011 года.

На Тунгусском месторождении подземных вод выполняются систематические микробиологические исследования по определению присутствия железомарганцевых бактерий в подземных водах в условиях естественного состояния подземных вод и при техногенных технологических процессах в период работы установок очистки подземных вод в пласте [8].

Для изучения литологических особенностей исходного геологического разреза и биогеохимических зон, формирующихся вблизи эксплуатационных скважин, в 2016- 2017 годах пробурены наблюдательные скважины с полным отбором керна. Было получено 200 проб кернавого материала водоносных грунтов [6, 7].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

В природных условиях величины рН и Eh являются недостаточно высокими, поэтому для окисления железа и марганца требуется активизация жизнедеятельности микробного сообщества. При искусственном насыщении подземных вод кислородом на участке расположения эксплуатационной скважины увеличивается Eh от 0 (-10 -30) mV до 250-500 mV, а также повышается рН от 6 до 7.0 и более. Обезжелезивание и деманганация воды происходят на границе между твердой и жидкой фазами, здесь осуществляются химическая адсорбция, ионный обмен и микробиологические процессы. Оно происходит за счет образования гидратов окислов и их аккумуляции в биомассе бактерий, прикрепленных на частицах пород.

Было установлено, что за время эксплуатации пилотного комплекса и регулярного насыщения подземных вод кислородом в водоносном горизонте сформировалось высокоактивное иммобилизованное сообщество железомарганцевых

бактерий. За период 2009 - 2011 годов на пилотной установке Тунгусского водозабора при опытно-промышленной эксплуатации удалось получать питьевую воду, соответствующую нормативным требованиям без использования реагентов и строительства дорогостоящих наземных очистных сооружений.

Несмотря на сложное качество исходной подземной воды, уже через месяц работы пилотной установки содержание железа снизилось с 25 – 30 мг/л до 0,01 мг/л. Деманганация последовала с задержкой по времени [10, 11, 17]. Биогеохимические процессы в пласте в результате регулярного периодического насыщения подземных вод в скважинах пилотного комплекса кислородом через 1,5 года привели к снижению концентраций марганца до 0,01 - 0,02 мг/л при нормативном 0,1 мг/л/

В водоносном горизонте при водоподготовке питьевых вод идут процессы разрушения полевых шпатов, пироксенов, сидерита, в меньшей мере кварца с образованием вторичных минералов – аморфного кремнезема, глинистых минералов и вторичного сидерита [12, 13]. Кроме того, образуются твердые продукты разрушения - микрообломки минералов, которые вместе с первичными глинистыми, вторичными минералами и образующимися в процессе внутрипластового окисления вод окислами и гидроокислами железа и марганца участвуют в кольматаже прищелевого пространства фильтров эксплуатационных скважин.

Выполненными опытно-промышленными исследованиями на Тунгусском месторождении и эксплуатацией 1 секции Тунгусского водозабора с июля 2012 года доказана возможность очистки подземных вод от нормируемых компонентов непосредственно в водоносном пласте до международных норм (железо - менее 0,1 мг/дм³, марганец – менее 0,05 мг/дм³).

Вблизи зон биогеохимических реакторов наблюдается увеличение содержания вторичного сидерита в интервалах выше и ниже расположения фильтра в эксплуатационной скважине.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Снижение концентраций Fe и Mn при насыщении подземных вод кислородом непосредственно в водоносном горизонте происходит за счет биогеохимических процессов, формирующих биогеохимические зоны. Исследования подтвердили реальность формирования и функционирования биогеохимических барьеров (зон) на расстоянии до 15-20 м от скважин.

Гидроокислы железа и марганца, образующиеся в зоне биогеохимического реактора, под воздействием природных подземных вод с высо-

ким содержанием CO₂ и низкими значениями pH преобразуются в сидерит. Коллектором в водоносном горизонте перешедших в осадок железа и марганца являются не окислы и гидроксиды, а техногенный сидерит, накапливающийся на периферии реакционной зоны. В то же время количество сидерита внутри зоны биогеохимического реактора, как правило, понижено, а его состав обогащен марганцем. Аморфная кремнекислота дополнительно не образуется в процессе водоподготовки и не вызывает дополнительную кольматацию порового пространства водоносного горизонта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулаков В.В. Процессы изменения качества подземных вод на участках работы установок обезжелезивания и деманганации в водоносном пласте // Сб. «Проблемы изучения химического состава подземных вод. 6-е Толстухинские чтения». С.-Петербург, 1997. - С. 95 – 102.
2. Кулаков В.В. 100 лет технологии очистки подземных вод от железа в водоносном горизонте (in situ). Матер. 6-го международного конгресса ЭКВАТЭК-2004 «Вода: экология и технология», 1 – 4.06.2004. - М: Часть 1. - С. 173 – 174.
3. Кулаков В.В. Геохимия подземных вод Приамурья // Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН. 2011. - 254 с.
4. Кулаков В.В. Использование внутрипластовой очистки подземных вод от железа и марганца (на примере г. Хабаровск) // Вестник ДВО РАН. № 2 (168). 2013. С. 84 – 89.
5. Кулаков, В.В. Формирование техногенного биогеохимического реактора в водоносном горизонте для получения питьевых подземных вод // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: матер. Второй Всероссийской конф. с международн. участием, г. Владивосток, 06-11.09.2015 г. Владивосток: Изд-во Дальнаука, 2015. - С. 71–74.
6. Кулаков В.В., Бердников Н.В. Изменение минералогического состава водоносного горизонта при внутрипластовой подготовке питьевых вод // Подземные воды Востока России: материалы Всеросс. Совещания по подземным водам Востока России (XXII Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с междунар. участием), г. Новосибирск, 18-22 июня 2018 г. / Ин-т нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Ин-т земной коры СО РАН, Сиб отд. Росс. Акад. Наук и др.; - Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2018. – С. 276 – 280.
7. Кулаков В.В., Бердников Н.В., Крутикова В.О., Архипова Е.Е. Природные и техногенные процессы минералообразования в водоносном горизонте Амуро-Тунгусского междуречья // Тихоокеанская геология. 2019, т. 38, № 2. - С. 63 – 72.
8. Кулаков В.В., Кондратьева Л.М. Биогеохимические аспекты очистки подземных вод Приамурья // Тихоокеанская геология. Т. 27. 2008, № 1. - С. 109-118.

9. Кулаков В.В., Кондратьева Л.М., Херлitzиус Й., Тесля В.Г. Формирование биогеохимических зон при подготовке питьевых подземных вод в водоносном горизонте // Подземная гидросфера: Материалы Всероссийского совещания по подземным водам востока России. Иркутск: изд.-во ООО «Географ», 2012. -С.209 – 213.
10. Кулаков В.В., Стеблевский В.И. Перспектива использования подземных вод для водоснабжения г. Хабаровска // Водоснабжение и санитарная техника. 2007, № 6-2. - С. 38 – 41.
11. Рыженко Б.Н., Мироненко М.В., Лиманцева О.А. Равновесно-кинетическое моделирование обезжелезивания и деманганации подземных вод // Геохимия, 2019, т. 64, № 12. – С. 1247-1260.
12. Шварцев С.Л. Роль алюмосиликатных пород в формировании химического состава подземных вод. Сб. Проблемы теоретической и региональной гидрогеохимии. М.: Издат. МГУ, 1979. - С. 115 – 119.
13. Шварцев С.Л. Взаимодействие воды с алюмосиликатными горными породами. Обзор // Геология и геофизика, 1991, № 12. – С. 16-51.
14. Kulakov V.V. Technology of Groundwater Treatment in the Aquifer for Drinking Water Supplies // Proceedings of the 35th IAHR World Congress: The Wise Find Pleasure in Water: Meandering through Water Science and Engineering, September 9-13. 2013. Chengdu, Chine. - P. 432.
15. Kulakov V.V., Fisher N.K., Kondratieva L.M., Grischek T. Chapter 17. Riverbank Filtration as an Alternative to Surface Water Abstraction for Safe Drinking Water Supply to the City of Khabarovsk, Russia // C. Ray and M. Shamrukh (eds.) Riverbank Filtration for Water Security in Desert Countries. Springer Science + Business Media , 2011. P. 281-298.
16. Martinell R. Operating experiences from in situ removing of iron and manganese according to Viredoxmetod // DVWK. Bulletin 13. Artificial Groundwater Recharge. Dortmund, 1979. Hamburg/Berlin, 1982. - P. 239-252.
17. Paufler S., Grischek T., Feller J., Herlitzius J., Kulakov V.V. Manganese release linked to carbonate dissolution during the start-up phase of a subsurface iron removal well in Khabarovsk, Russia //The Science of the Total Environment. 2019. T. 650. - P. 1722-1733.

Распределение микроэлементов в малых озерах юга Западной Сибири с карбонатным типом осадка

Овдина Е.А., Страховенко В.Д.

Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, Новосибирск, Россия, ovdina@igm.nsc.ru

АННОТАЦИЯ: Территория исследования охватывает юг Западной Сибири и включает в себя: юг Васюганской равнины, Барабинскую низменность и Кулундинскую равнину. Произведен пробоотбор компонентов озерных экосистем (донные отложения (ДО), вода, биота). Фактический материал проанализирован комплексом современных аналитических методов. Рассмотрены распределения микроэлементов в малых озерах юга Западной Сибири с карбонатным типом осадка.

Trace elements distribution in small lakes with a carbonate type of sediment (the South of Western Siberia)

Ovdina E. A., Strakhovenko V. D.

V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia, ovdina@igm.nsc.ru

ANNOTATION: The study area covers the South of Western Siberia and includes the South of the Vasyugan plain, the Baraba lowland and the Kulunda plain. Components of lake ecosystems (sediments, water, and biota) were sampled. The actual material is analyzed by a complex of modern analytical methods. The distribution of trace elements in small lakes of the South of Western Siberia with a carbonate type of sediment is considered.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальный вопрос формирования карбонатных отложений, особенно современных, привлекает внимание многих исследователей и в настоящее время, но из-за сложности объектов исследования многие вопросы остаются предметом дискуссий. Следует отметить, что внутриконтинентальным малым водоемам уделяется недостаточно внимания, хотя минерализованные и соленые озера бессточных областей семиаридной и аридной зон составляют пятую часть всех озер суши [2; 8; 1 и др.].

Территория Западной Сибири характеризуется обширным развитием озёрных бассейнов, только на юге Западной Сибири насчитывается более 20 тысяч озёр, большинство из которых относятся к малым, площадью акватории менее 10 км². Малые озера более чувствительны к изменениям окружающей среды, чем крупные водоёмы, и их изучение поможет в решении многих вопросов о динамике поведения элементов в процессах современного осадкообразования, закономерностей их распределения и концентрирования в разных ландшафтных обстановках в условиях усиливающегося антропогенного влияния на компоненты биосферы [7; 3].

Целью работы является характеристика распределения микроэлементов в малых озерах юга Западной Сибири с карбонатным типом осадка.

Донные отложения малых озер юга Западной Сибири являются органоминеральными илами (сапропелями и минеральными илами), различающимися по соотношению органической и

минеральной составляющей (зольности) и химическому составу. Особенности генезиса и разнообразный состав обуславливают многообразие классификаций и типологических характеристик органоминеральных илов (сапропелей). В зависимости от зольности сапропели подразделяются на **типы**: *органогенный* (до 30%); *органоминеральный* (30-50%); *минерально-органогенный* (50-70%); *минерализованный* (70-85%). ДО с зольностью >85% относятся к минеральным илам. Химический состав минеральной части отличается составом: резко преобладают SiO₂ и CaO, по соотношению *Si/Ca* выделяют **классы** во всех типах, кроме органогенного: *кремниевый* (Si>Ca); *кальциевый* (Ca>Si), *смешанный* (Si~Ca), а также по доминирующей первичной продукции – планктонные, макрофитные, смешанные [6].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования являются малые озера (до 10 км², глубиной до 5м) юга Западной Сибири (Васюганская равнина, Барабинская низменность, Кулундинская равнина) с сапропелевыми донными отложениями.

Авторы использовали материалы полевых и аналитических работ 2012-2018 гг. Пробоотбор производился с катамарана цилиндрическим пробоотборником с вакуумным затвором (диаметр 82 мм, длина 95 см), разработанным НПО «Тайфун», Россия. Разбор керн донных отложений происходил с интервалом 3-5 см на глубину 50-120 см. Физико-химические переменные фиксировались *in situ* (pH, Eh, общая минерализация воды, содержание O₂).

Исследования химического состава образцов донных отложений проводились в Центре коллективного использования научным оборудованием для многоэлементных и изотопных исследований СО РАН и Лаборатории геохимии благородных и редких элементов ИГМ СО РАН, г. Новосибирск. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием методов пламенной и электротермической атомизации в пробах определялись значения концентраций микро- и макроэлементов на спектрометре «Solaar M6» (Thermo Electron, Великобритания), снабженном зеемановским и дейтериевым корректором фона. Рентгеноспектральным флуоресцентным анализом на спектрометре «ARL-9900-XP» (Applied Research Laboratories, США) – макроэлементный состав. С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «MIRA 3 TESCAN» (Tescan, Чехия), снабженного энергетическим спектрометром «OXFORD» (Oxford Instruments, Великобритания) происходило изучение морфологии и фазового состава образцов. Методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) - минеральный состав на дифрактометре «ARLX TRA» (излучение $\text{CuK}\alpha$) (Thermo Fisher Scientific (Eublens) SARL, Швейцария).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В донных отложениях рассматриваемых озер содержится большое количество микроэлементов: Co, Mn, Cu, B, Zn, Br, Mo, V, Cr, Be, Ni, Ag, Sn, Pb, As, Ba, Sr, Ti, Br, P и др. Концентрации происходят преимущественно минералами терригенной составляющей отложений которая представлена как остроугольными, неокатанными и обломочными зёрнами, так и хорошо окатанными зёрнами эолового происхождения (кварца, полевых шпатов, слюд и обломками горных пород с площадей водосбора, в примесях - обломки темноцветов и акцессорных минералов) [6].

Общая минерализация вод исследованных озер значительно варьирует от пресных и солоноватых, встречающихся во всех ландшафтных зонах, до рассолов в озерах Кулундинской равнины. Воды, в основном, щелочные ($\text{pH} > 8$), за исключением некоторых озер подтайги (pH 6.3-6.7). Показатель Eh воды всех озер положительный и достаточно высокий, содержание растворенного в воде O_2 в большинстве озер достаточно высоко и варьирует от 134% (11.47 мг/л) до 72 % (6.29 мг/л), и только в некоторых озерах значительно ниже (<50%), что объясняется активными процессами деструкции органического вещества, происходящими при формировании донных отложений [5].

Донные отложения озер представлены сапропелями зольностью 45-94% с массивной, мелкокомковатой, орехово-комковатой текстурой, иногда встречаются остатки растительности. Цвет донных отложений синевато-зеленый, табачно-зеленый до черного, часто присутствует сильный запах сероводорода, отложения имеют высокую вязкость (преимущественно в нижних горизонтах). Влажность по глубине керна меняется от 98 до 70%.

По ГОСТу требуется проводить радиоэкологический контроль сапропелевого сырья на наличие естественных и искусственных радионуклидов, а также на наличие тяжелых металлов.

Сопоставление усредненных концентраций изученных элементов с минеральным составом донных отложений малых озер рассмотренных ландшафтных зон, показало, на примере донных отложений малых озер лесостепной зоны юга Западной Сибири, что повышенные концентрации Ca, Sr, Mn в донных отложениях кальциевого класса связаны с накоплением в них аутигенных карбонатов кальцит-доломитового ряда и/или арагонита. Обеднение другими элементами обусловлено эффектом разубоживания осадка карбонатами и органическим веществом. (рис.1). Такой тип распределения характерен для всех рассматриваемых ландшафтных зон.

Сопоставление усредненных концентраций изученных микроэлементов в донных отложениях кальциевого класса ландшафтных зон подтайги (Васюганская равнина), лесостепи (Барабинская низменность) и подзоны ленточных боров (Кулундинская равнина) показало, что в целом распределения схожи, за некоторым исключением (рис.2).

В большинстве исследованных малых озер содержания Hg, Cd и Pb увеличиваются к верхним горизонтам (рис.3). Наиболее вероятной причиной этого является антропогенное влияние. Исключением являются малые озера подтайги (Карбалык, Урманное, Линево), где по всей глубине разреза донных отложений содержания данных элементов остаются практически неизменными (рис.3).

Рассмотренные вариации значений активностей естественных радионуклидов донных осадков весьма незначительны по всему вертикальному разрезу донных отложений озерных систем юга Западной Сибири. Величина глобального фона в северном полушарии по ^{137}Cs в общем загрязнении почв составляет 43 мКи/км² на 2000 год. В целом, современная радиационная обстановка от выпадений техногенных радионуклидов на территории Сибири не представляет опасности для здоровья населения [4].

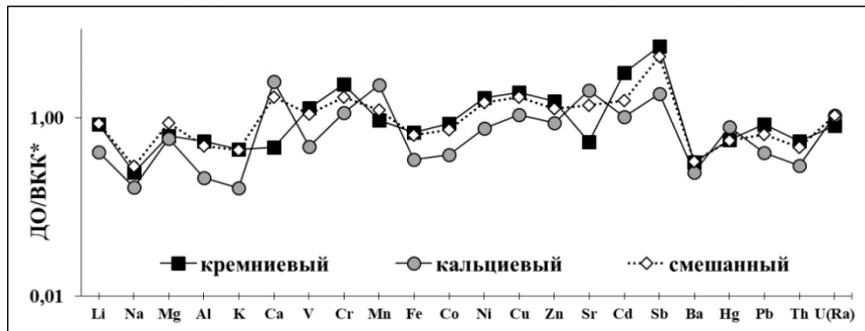


Рис. 1. Мультиэлементный спектр распределения усредненных значений изученных элементов для донных отложений малых озер лесостепной зоны юга Западной Сибири, нормированных к значениям концентраций верхней континентальной коры по [10]

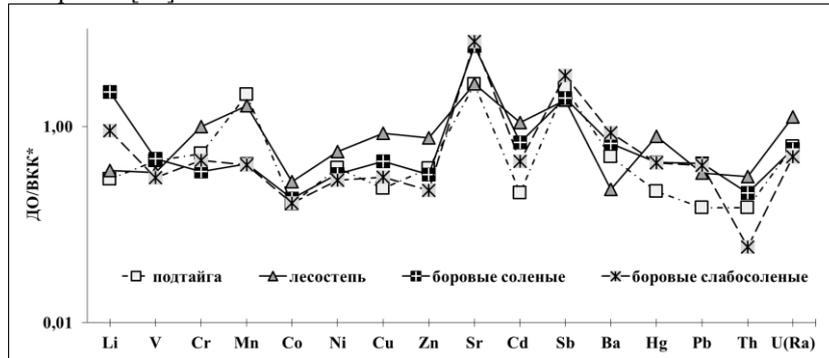


Рис. 2. Мультиэлементный спектр распределения усредненных значений изученных элементов для донных отложений малых озер ландшафтных зон юга Западной Сибири с кальциевым классом сапропеля, нормированных к значениям концентраций верхней континентальной коры по [10]

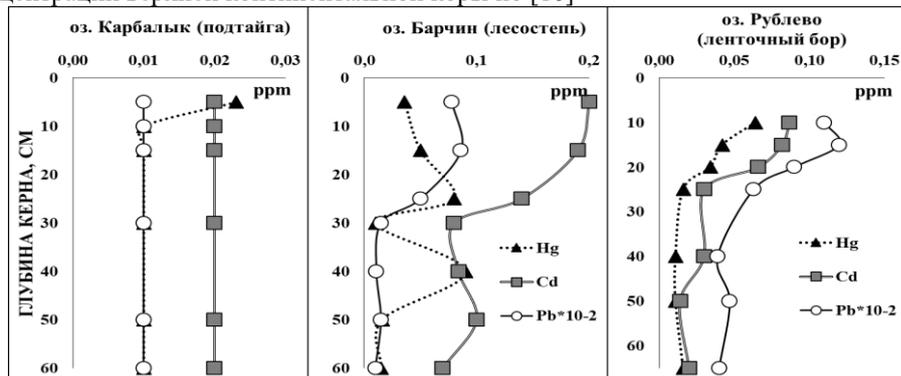


Рис. 3. Вертикальное распределение элементов по глубине донных отложений малых озер с кальциевым классом отложений

Например, по полученным данным для оз. Сарбалык (лесостепь, Барабинская низменность) установлено, что в донных отложениях озера нет радиоцезия, хотя он выявлен в почвах водосбора озера и в донных отложениях близлежащих озер [9]. Поэтому радиозокологический контроль, в особенности по техногенным радионуклидам, должен осуществляться для каждого озера отдельно, несмотря на принадлежность к классу донных отложений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сапропелевые отложения встречаются практически повсеместно в озерах юга Западной Сибири, но при этом в настоящее время они не находят квалифицированного применения. Решение этой задачи представляется важным,

учитывая имеющийся научно-технологический потенциал. Сапропель относится к возобновляемым природным ресурсам, и это позволяет рассматривать его добычу, переработку и использование в долгосрочной перспективе.

Для кальциевого класса сапропелей характерно более низкое содержание всех изученных элементов по сравнению с кремниевым и смешанными классами сапропелей, в особенности Cd, Hg, Pb (в зоне подтайги особенно низкие значения), что делает его более безопасным для добычи и дальнейшего использования.

Радиозокологическая оценка, в особенности по техногенным радионуклидам, должна осуществляться для каждого озера отдельно, вне зависимости от класса донных отложений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаськова О.Л., Страховенко В.Д., Овдина Е.А. Состав рассолов и минеральная зональность донных отложений содовых озер Кулундинской степи (Западная Сибирь) // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (10), с. 1514-1527 <https://doi.org/10.15372/GiG20171005>
2. Скляр Е.В., Солотчина Э.П., Вологина Е.Г., Изох О.П., Кулагина Н.В., Орлова Л.А., Склярова О.А., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Ухова Н.Н. Климатическая история голоцена западного Прибайкалья в карбонатной осадочной летописи озера Холбо-Нур // Доклады Академии Наук. 2010. Т. 431. № 5. С. 668-674
3. Солотчина Э.П., Скляр Е.В., Солотчин П.А., Замана Л.В., Даниленко И.В., Склярова О.А., Татьков П.Г. Аутигенное карбонатообразование в озерах Еравнинской группы (Западное Забайкалье): отклик на изменения климата голоцена // Геология и геофизика, т. 58(11), 2017, с. 1749-1763 <https://doi.org/10.15372/GiG20171109>
4. Страховенко В.Д. Геохимия донных отложений малых континентальных озер Сибири // Автор. Дис. на д. г.-м. н., Новосибирск, 2011, 306 с.
5. Страховенко В.Д., Генезис органоминеральных отложений озер Центральной части Барабинской низменности (юг Западной Сибири) // Геология и Геофизика. 2019. № 11. С. 1231–1243.
6. Страховенко В.Д., Росляков Н.А., Сысо А.И., Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю., Таран О.П., Пузанов А.В. Геохимическая характеристика сапропелей Новосибирской области // Водные ресурсы, 2016. т.43(3), с. 336-344 <https://doi.org/10.7868/S0321059616030160>
7. Субетто Д.А., Прыткова М.Я. Донные отложения разнотипных водоемов. Методы изучения. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2016. 89 с.
8. Audry S., Pokrovsky O.S., Shirokova L.S., Kirpotin S. N., and B. Dupr e l Organic matter mineralization and trace element post-depositional redistribution in Western Siberia thermokarst lake sediments // Biogeosciences, 2011, 8, 3341–3358. <https://doi.org/10.5194/bg-8-3341-2011>
9. Ovdina E., Strakhovenko V., Yermolaeva N., Zarubina E., Yermolov Yu. (2019) Radionuclide distribution in components of the Sarbalyk limnetic system (Baraba Lowland, Western Siberia) // Russian Journal Of Earth Science/ VOL. 19, ES6003, doi:10.2205/2019ES000681
10. Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, v.59 (7), p. 1217-1232

Фтор в пресных и слабосоленых водах в области криолитозоны (Центральная Якутия)

Павлова Н.А., Федорова С.В.

Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова Сибирского отделения Российской академии наук, Якутск, Россия, E-mail: paravlova@mpi.ysn.ru

АННОТАЦИЯ: На основе обобщения результатов гидрохимических исследований 1964-2018 гг. изучено распределение фтора в пресных природных водах Якутского артезианского бассейна. Установлено, что в поверхностных водах и водах подрусовых таликов отмечается дефицит фтора. В таликах под непроточными термокарстовыми озерами его концентрация в воде достигает 1,7 мг/л. В подмерзлотных водоносных горизонтах среднее содержание фтора 5-10 мг/л. Максимально (15 мг/л) насыщены этим элементом подмерзлотные воды терригенных водоносных комплексов, залегающие на породах кристаллического фундамента. Источником фтора, очевидно, являются различные фторсодержащие минералы алюмосиликатных пород. Накоплению его в подмерзлотных водах способствует гидрохимическая среда, которая сформировалась в процессе криогенного метаморфизма подземных вод и водовмещающих пород.

Fluoride levels in fresh and slightly saline waters of permafrost zone (Central Yakutia)

Pavlova N.A., Fedorova S.V.

Melnikov Permafrost Institute of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russia, E-mail: paravlova@mpi.ysn.ru

АННОТАЦИЯ: Based on the analysis of hydrochemical data available for the period 1964-2018, this study examines the distribution of fluoride in natural waters of the Yakutsk artesian basin. The results indicate low fluoride levels in surface waters, as well as in groundwater from the sub-river taliks. Fluoride concentrations increase to 1.7 mg/L in the taliks which occur below closed thermokarst lakes. In subpermafrost aquifers, average fluoride levels are 5 to 10 mg/L. Maximum fluoride concentrations (12.4 mg/L) are observed in subpermafrost groundwater of the terrigenous aquifers that lie over the crystalline basement. The likely sources of fluoride are inferred to be various fluoride-containing minerals of aluminosilicate rocks. Fluoride accumulation in subpermafrost water is facilitated by the hydrochemical environment which was formed under the influence of cryogenic metamorphism of groundwater and host rocks.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из компонентов, количество которого регламентируется в питьевых водах, является фтор. Его физиологически безопасное содержание оценивается в 0,5-1,0 мг/л при предельно-допустимом 1,2-1,5 мг/л [14]. При изучении фтороносных вод в разных регионах мира большинство исследователей связывают его высокие концентрации с растворением флюорита и его десорбцией из водовмещающих пород в условиях щелочной среды и низкой концентрации кальция [3, 9]. Наиболее обогащены фтором гранитные породы, в которых его содержание изменяется от 500 до 1400 мг/кг, составляя в среднем 810 мг/кг [13]. В карбонатных осадочных породах, песках и песчаниках его средняя концентрация 330 мг/кг [5]. Содержание фтора в водотоках обычно не превышает 0,1 мг/л [4], а в пресных подземных водах изменяется от следовых значений до 16 и более мг/л [9].

Для территории криолитозоны данные о содержании фтора в природных водах единичны. Известно, что в подземных водах Центральной Якутии количество фтора изменяется от сотых долей до 15 мг/л [2] и предвидеть его концентрацию не всегда удается. Целью данной рабо-

ты являлось изучение распределения фтора в пресных природных водах Якутского артезианского бассейна – одной из крупнейших мерзлотно-гидрогеологических структур Восточной Сибири.

РАЙОН И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Чехол Якутского артезианского бассейна сложен отложениями палеозойского и мезозойского возрастов. Мощность осадочных пород достигает 1-4 и более км, сокращаясь до 540 м в районе Якутского сводового поднятия. Регион относится к области сплошного распространения многолетнемерзлых пород. Их мощность в среднем 300-450 м, максимальная достигает 885 м [2]. Уменьшение мощности мерзлой толщи вплоть до образования сквозных таликов отмечается под руслами р. Лены, ее крупных притоков и под отдельными озерами.

В зависимости от геолого-геокриологического строения территории и открытости водоносных горизонтов здесь выделяют два гидрогеологических этажа [7]. Первому принадлежат локально-водоносные таликовые надмерзлотные и надмерзлотно- межмерзлотные горизонты зоны свободного и, частично, затрудненного водообмена. Подземные воды первого этажа

содержат широкий спектр микроэлементов. Второй этаж включает регионально распространенные подмерзлотные водоносные горизонты. Микроэлементный состав подмерзлотных вод консервативен. Фтор входит в число постоянно встречающихся элементов.

Материалом для исследований послужили результаты гидрохимических работ, выполненные с 1964 по 2018 г. сотрудниками ИМЗ СО РАН, а также фонды различных геологических организаций. При обработке данных использовались результаты химических анализов водных проб (131 проба из водотоков и водоемов и 549 проб из скважин), минерализация которых не превышала 3 г/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхностные воды

На территории слабо развита речная сеть (ее густота $\leq 0,3$ км/км²) и широко распространены озера. Минерализация крупных рек (Лена, Алдан и Вилюй) летом в среднем 0,2, а зимой 0,5 г/л. Химический состав изменяется от гидрокарбонатного магниево-кальциевого до хлоридно-гидрокарбонатного смешанного по катионам. Малые реки в большинстве своем зимой перемерзают. В теплый период года минерализация воды в них 0,05-0,4 г/л, состав гидрокарбонатный магниево-кальциевый или кальциево-магниевый. Поскольку в формировании речного стока основную долю (до 85%) вносят ультрапресные талые снеговые и дождевые воды со следовыми значениями фтора, в водотоках отмечается дефицит этого галогена, содержание которого около 0,02-0,3 мг/л.

В пределах региона большинство озерных котловин относятся к термокарстовым, они занимают 20-30 % территории [6]. Термокарстовые озера не глубокие, обычно до 4 м [10]. Они расположены в пределах слабо дренированных поверхностей. Затрудненные условия водообмена определяют пестрый химический состав озер этого типа. В молодых полноводных водоемах вода пресная (минерализация 0,6-0,8 г/л), состав гидрокарбонатный, смешанный по катионам. В зрелых слабосоленоватых озерах состав воды гидрокарбонатный натриево-магниевый. Содержание фтора в термокарстовых водоемах изменяется от 0,2 до 1,1 мг/л.

Водно-эрозионные озера на поймах и надпойменных террасах рек наследует состав поверхностных водотоков, с которыми они связаны. Содержание фтора в таких озерах близко к его концентрации в водотоках.

В области распространения песчаных эоловых отложений (тукуланов) озера, приуроченные к котловинам выдувания и межгрядовым понижениям, мелководны (глубина до 3-6 м). Реже

встречаются озера глубиной до 15-25 м [12]. Часть водоемов имеют поверхностный сток или гидравлическую связь с водами межмерзлотных таликов. На площадях современных тукуланов озера весьма пресные (минерализация 0,02-0,03 г/л), состав воды гидрокарбонатный магниево-кальциевый или смешанный по катионам, содержание фтора незначительно ($\leq 0,05$ мг/л). На участках древних закрепленных песчаных массивов минерализация воды в озерах на порядок выше, химический тип гидрокарбонатный магниево-кальциевый или кальциево-натриевый. При преобладании в составе воды катионов кальция содержание фтора изменяется от 0,05 до 0,7 мг/л, в натриевых водах – от 0,7 до 1,7 мг/л.

Подземные воды первого гидрогеологического этажа

Надмерзлотные воды сезонного слоя (СТС), формирующиеся в песчаных отложениях в теплый период года, ультрапресные с минерализацией $< 0,03$ г/л, гидрокарбонатные магниево-кальциевые, рН=5,7-6,7. Содержание в них фтора 0,01-0,2 мг/л. В супесчано-суглинистых отложениях надмерзлотные воды СТС более соленые (минерализация до 1,2-3,0 г/л). В анионном составе воды преобладает гидрокарбонат-ион при повышенном содержании хлора, среди катионов превалирует натрий, рН $> 7,5$. Количество фтора изменяется от следовых значений до 9,3 мг/л при среднем 1,4 мг/л.

Субаэральные надмерзлотные талики с пресными грунтовыми водами изучены в области распространения эоловых отложений. Кровля многолетнемерзлых пород залегает здесь на глубинах от 4 до ≥ 8 м. Мощность обводненной части таликов варьирует от 1 до 6 м. Насыщенность грунтовых вод фтором зависит от литологического состава пород зоны аэрации. На участках, где надмерзлотный водоносный горизонт перекрывают пески, содержание фтора в воде $\leq 0,1-0,4$ мг/л, а при наличии в зоне аэрации супесчано-суглинистых прослоев достигает 1 мг/л. В областях транзита и разгрузки надмерзлотные грунтовые воды эоловых отложений нередко переходят в категорию межмерзлотных. По мере нарастания мощности верхнего криогенного водоупора, в составе подземных вод надмерзотно-межмерзлотного стока изменяется процентное соотношение главных ионов. Максимальные концентрации фтора (0,8-1,5 мг/л) отмечаются в родниковых водах при преобладании в их катионном составе натрия и жесткости $\leq 1,5$ мг-экв/л.

В субаквальных таликах формирование состава подземных вод происходит в тесном их взаимодействии с поверхностными водами и вмещающими породами. Например, в подрусловом

талике под р. Леной в аллювиальном водоносном горизонте химический состав воды и содержание в ней фтора сходны с рекой. В подстилающем терригенном водоносном горизонте, фильтрационные свойства которого хуже, чем у аллювия, вода хлоридно-гидрокарбонатная натриевая, рН=8,4, а концентрация фтора достигает 1 мг/л. Под малыми реками надмерзлотные талики сохраняются лишь в хорошо фильтрующих песчано-галечниковых отложениях и трещиноватых карбонатных породах. Вода в них маломинерализована (0,2-0,4 г/л), гидрокарбонатная магниевая-кальциевая, рН = 7,7 – 8,4, содержание фтора 0,1-0,3 мг/л.

В таликах под проточными озерами в верхних слоях разреза химический состав подземных вод близок с поверхностными водами. Содержание фтора не превышает 0,7 мг/л (рис.). Под термокарстовыми водоемами в подземных слабосоленых хлоридно-гидрокарбонатных натриево-кальциевых или магниевых-натриевых водах с рН=7,8-8,7 количество фтора увеличивается до 1,7 мг/л.

Подземные воды второго гидрогеологического этажа

Самые древние породы, изученные на территории исследований, архейского возраста. Они вскрыты в районе Якутского сводового поднятия на глубинах от 560 до 920 м и представлены биотитовыми гнейсами, гранито-гнейсами и кристаллическими сланцами [2]. Породы обводнены слабо, содержание фтора в подземных водах фундамента не определялось.

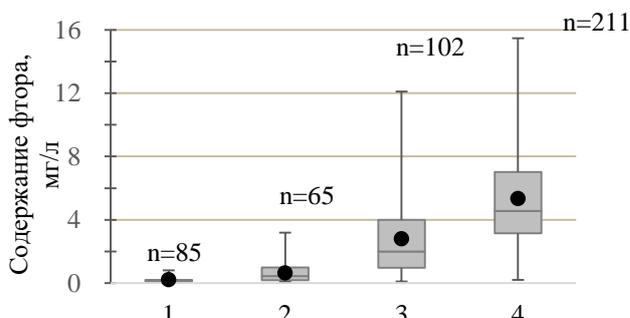


Рис.1 Диаграмма изменения концентрации фтора в подземных водах Центральной Якутии (n – количество точек опробования).

1, 2 – надмерзлотные воды: 1 – подруслового таликов, подозерных таликов под тукулановыми и водно-эрозионными водоемами; 2 – подозерных таликов под термокарстовыми водоемами; 3, 4 – подмерзлотные воды: 3 – среднекембрийского водоносного комплекса (правобережье р. Лены); 4 – среднекембрийского и нижнеюрского водоносных комплексов (левобережье р. Лены)

Водоносные верхнепротерозойский и нижнекембрийский комплексы изучены в районе Табагинского мыса у г. Якутска, где они залегают в интервале глубин 456-751 м. Обводненные

породы – доломиты и доломитизированные известняки в разной степени битуминозные.

На левобережье р. Лены наибольшую площадь занимают гидравлически связанные водоносные комплексы среднего кембрия и нижней юры. На территории г. Якутска среднекембрийский комплекс развит от южной границы района до широты оз. Белого. Он залегает с глубины 261 и более метров. Водовмещающие породы – известняки, доломиты, мергели. Нижнеюрские водоносные породы распространены повсеместно. Они вскрыты в интервале глубин от 143 до 422 м и представлены песчаниками, песками, алевролитами, конгломератами. В северной части города первым подмерзлотным водоносным комплексом является среднеюрский, сменяющийся по мере погружения пород на верхнеюрский. Интервалы залегания среднеюрского водоносного комплекса – 380-500 м, верхнеюрского – 202-502 м. Подземные воды содержатся в песках, переслаивающихся с алевролитами и песчаниками.

На территории г. Якутска наиболее насыщены фтором подмерзлотные воды, приуроченные к водоносным комплексам нижней и средней юры. В слабощелочных или щелочных (рН≥7,5-9,0) водах, преимущественно гидрокарбонатно-натриевого состава, содержание кальция, который мог бы образовывать со фтором вторичные минералы, редко достигает 2%(мг-экв/л). Среднее содержание фтора 5-10 мг/л. Локальное повышение концентрации (15 мг/л) этого элемента наблюдается в подземных водах нижнеюрского водоносного комплекса в районе выступа кристаллического фундамента Якутского сводового поднятия. Здесь на породах архея залегают мезозойские отложения, а водоносные комплексы кембрия отсутствуют. Источником фтора, по всей видимости, являются различные минералы алюмосиликатных пород.

В меньшей степени обогащены фтором подземные воды, приуроченные к карбонатным отложениям кембрия и протерозоя. В них, наряду с гидрокарбонатными, доминируют сульфатные ионы, а катионный состав смешанный.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Центральной Якутии в поверхностных водах среднее содержание фтора в целом незначительно отличается среднего значения для рек вне криолитозоны и не достигает оптимального уровня для питьевых вод. Вместе с тем, в озерах, в которых в катионном составе воды более 50% приходится на натрий-ион, концентрация фтора может превышать 1,5 мг/л.

В таликовых водах содержание фтора близко к его концентрации в водоемах и водотоках, с

которыми связаны надмерзлотные талики. Под непроточными термокарстовыми озерами содержание фтора в подземных водах увеличивается до 1,7 мг/л.

Максимальные концентрации фтора отмечаются в подмерзлотных водах гидрокарбонатно-натриевого состава, с повышенной щелочностью и низким содержанием кальция. Четкой зависимости содержания фтора в подмерзлотных водах от современной мощности многолетнемерзлой толщи и глубины залегания водоносных горизонтов не прослеживается. Однако исключать влияния многолетнего промерзания пород на накопление фтора нельзя, поскольку основным фактором, определяющим повышенную щелочность и низкое содержание кальция в подмерзлотных водах, является криогенное преобразование состава воды – выпадение в осадок плохо растворимых карбонатов кальция при промерзании водоносных комплексов [1, 8, 11].

Работа частично выполнена при поддержке РФФИ, грант № 20-05-00670.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимова Н.П. Криогидрогеохимические особенности мерзлой зоны. – Новосибирск: Наука, 1981. – 153 с.
2. Балобаев В.Т., Иванова Л.Д., Никитина Н.М. и др. Подземные воды Центральной Якутии и перспективы их использования. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2003. – 137 с.
3. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода: в 5 томах. Т.2: Система вода–порода в условиях гипергенеза / С.Л. Шварцев [и др.]; отв. ред. тома Б.Н. Рыженко. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2007. – 389 с.

4. Гордеев В.В. Новая оценка поверхностного стока растворенных веществ в океан // ДАН СССР – т. 261, № 5. – 1981. – С. 1227-1230.
5. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 382 с.
6. Иванов М.С. Криогенное строение четвертичных отложений Лено-Алданской впадины. – Новосибирск: «Наука», 1984. – 125 с.
7. Иванова Л.Д., Павлова Н. А., Шепелёв В.В. О методике районирования бассейна р. Лены по перспективам использования подземных вод для целей водоснабжения // Наука и образование – №1 (77). – 2015. – С. 36-42.
8. Кононова Р.С. Гидрохимическая зональность подземных вод как один из показателей палеомерзлотных условий // II Международная конференция по мерзлотоведению. Доклады и сообщения. Вып. 5. Якутск. – 1973. – С. 90-94.
9. Крайнов С.Р., Швеиц В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1987. – 237 с.
10. Ушницкая Л.А., Пестрякова Л.А., Субетто Д.А., Троева Е.И. Морфометрическая характеристика озер Лено-Амгинского междуречья // Наука и образование – № 4. – 2014. – С. 71-76.
11. Фотиев С.М. Криогенный метаморфизм пород и подземных вод (условия и результаты). – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2009. – 279 с.
12. Шепелев В.В. Подземные воды тукуланов Центральной Якутии // Эоловые образования Центральной Якутии. Якутск: Издание Института мерзлотоведения СО АН СССР. 1981. – С.30-41.
13. Brindha, K. and Elango, L. Fluoride in Groundwater: Causes, Implications and Mitigation Measures. In: Monroy, S.D. (Ed.), Fluoride Properties, Applications and Environmental Management, 2011. – P. 111-136.
14. World Health Organization, Duidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum. Vol. 1, Recommendations - 4rd ed, Geneva, Switzerland, 2017 – 541 p.

Изменчивость состава органических соединений в Кульдурских термальных водах

Потурай В.А.

Институт комплексного анализа региональных проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук, Биробиджан, Россия, E-mail: poturay85@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: В Кульдурских термальных водах установлено 118 органических соединений средней летучести. Характерными компонентами являются алканы и ароматические углеводороды. Изменчивость состава органического вещества во времени чрезвычайно велика и значительно превосходит изменчивость неорганических компонентов (исключение представляют только алканы). Наиболее разнообразный состав органических соединений выявлен в пробах термальной воды, отобранных из центральной зоны месторождения в 2013 году. С приближением к флангам вариации состава органического вещества уменьшаются.

Variability of the composition of organic compounds in Kuldur thermal waters

Poturay V.A.

Institute for complex analysis of regional problems FEB RAS, Birobidzhan, Russia, e-mail: poturay85@yandex.ru

ANNOTATION: 118 organic compounds of medium volatility were found in the Kuldur thermal waters. Typical components are alkanes and aromatic hydrocarbons. The variability of the composition of organic matter over time is extremely large and significantly exceeds the variability of inorganic components (only alkanes are an exception). The most diverse composition of organic compounds was found in thermal water samples taken from the central zone of the field in 2013. With approach to the flanks, variations in the composition of organic matter decrease.

ВВЕДЕНИЕ

Органическое вещество в гидротермальных системах – неотъемлемый компонент, влияющий на все процессы, протекающие в системе «вода–порода–газ–органическое вещество». Вместе с тем индивидуальный состав органических соединений не стабилен, зависит от многих факторов и очень сильно меняется с течением времени [13, 14]. Кроме этого, органическое вещество в разных типах природных вод в целом и в разных типах гидротермальных систем, в частности, также сильно различается. В поверхностных и холодных подземных водах с невысокими температурами, нейтральными значениями pH и обилием «жизни» органическое вещество имеет разнообразный состав, преимущественно биогенного генезиса (т.е. синтезированного живыми организмами или при их непосредственном участии). В таких водах преобладают соединения, широко продуцирующиеся в биосфере – стероиды, терпены, карбоновые кислоты и их эфиры и др. [7, 9, 11, 15, 16].

В термальных водах, обладающих высокими температурами и давлением, органическое вещество имеет более бедный состав, часть которого могла образоваться в результате термогенного синтеза. Среди них преобладают простые углеводороды, а явно биогенные компоненты имеют подчиненное значение [8]. Такое различие наблюдается также и в термальных водах с разной температурой воды. Например, Тумнинские термы (46°C), содержат более раз-

нообразный состав органического вещества биогенного происхождения, по сравнению с конденсатом пароводяной смеси из скважины № 4Е Мутновского геотермального месторождения, с температурой на выходе 175°C [4, 12]. В пределах континентальной части Дальнего Востока одно из наиболее мощных и высокотемпературных геотермальных месторождений – Кульдурское, которое разведано несколькими десятками скважин, имеющих различную температуру воды (от 25 до 73°C). Это дает возможность оценить различие в составе органического вещества в термальных водах с разной температурой.

Нами накоплен достаточно обширный фактический материал по составу органических соединений средней летучести в Кульдурских термах, полученный в ходе экспедиционных работ в период с 2007 по 2013 гг. [3, 5], который позволяет проследить изменение состава органического вещества как во времени, так и в пространстве (между скважинами с разной температурой воды). В связи с этим, целью настоящей работы является изучение временных и пространственных вариаций содержаний органических соединений.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ

Кульдурское месторождение термальных вод находится в пределах Турано-Буреинской области азотных терм. Кульдурские источники выходят в центральной части Пионерского гранитного массива и приурочены к зоне Меридионального разлома на участке пересечения с

оперяющим его нарушением северо-восточного направления [6]. Наряду с Кульдурским месторождением в районе выделяется и ряд других термопроявлений, которые приурочены к

Кульдуро-Быссинской термальной линии, вытянутой в субмеридиональном направлении на протяжении около 400 километров (рис. 1) [1].

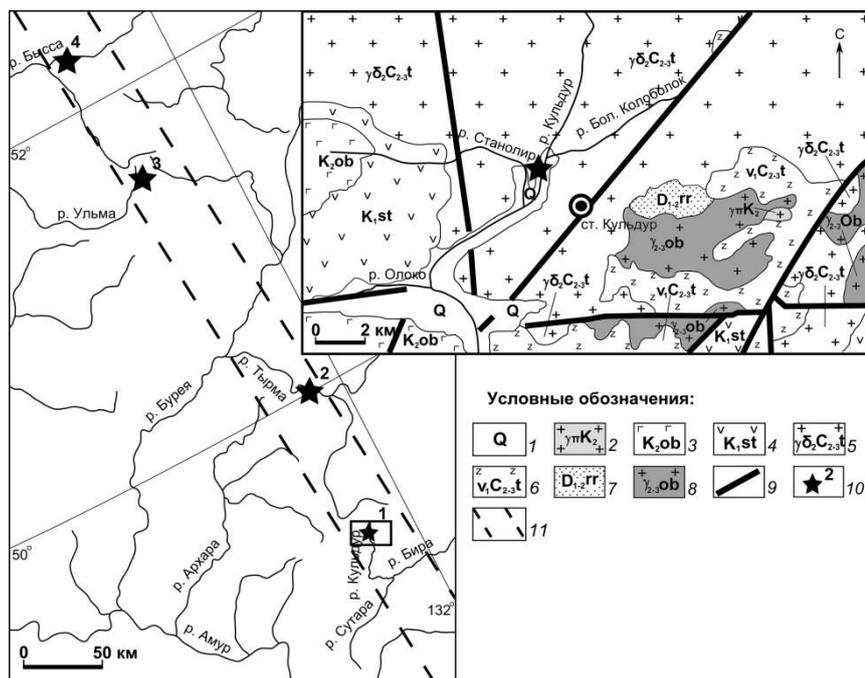


Рис. 1. Обзорная карта-схема с местоположением выходов термальных вод Кульдурско-Быссинской линии и схематическая геологическая карта-врезка Кульдурского района, по [2]: 1 – четвертичные аллювиальные отложения; 2 – позднемеловые интрузии: лейкогранит-порфиры, гранит-порфиры, граниты (хингано-олонойский комплекс); 3 – верхнемеловые отложения: обманьинская свита – игнимбриты риолитов и трахириолитов, туффиты; 4 – нижнемеловые отложения: станолиторская свита – лавы, лавобрекчии и туфы андезитов, андезибазальты, трахиандезибазальты, базальты, дациты, туффиты; 5–6 – средне-позднекаменноугольные интрузии: тырмобуреинский комплекс – гранодиориты, граниты роговообманково-биотитовые порфиroidные, кварцевые диориты (5) и габбро, диориты (6); 7 – нижние и средние девонские отложения: песчаники, алевролиты, гравелиты, линзы известняков; 8 – ордовикские интрузии: Биробиджанский комплекс – граниты, лейкограниты двуслюдяные, гранодиориты; 9 – разрывные нарушения; 10 – термальные источники: Кульдурские (1), Тырминские (2), Ульминские (3), Быссинские (4); 11 – Кульдурско-Быссинская термальная линия

В соответствии со структурно-гидрогеологическим районированием Хабаровского края и сопредельных территорий, район месторождения относится к Туранскому гидрогеологическому массиву Селемджа-Буреинской группы гидрогеологических массивов, входящих в состав Амуро-Охотской гидрогеологической складчатой области. Кульдурские термы представляют собой типичные напорные трещинно-жильные воды, поднимающиеся из глубин порядка 2–3 км. Их формирование происходит за счет инфильтрационных вод атмосферного происхождения, а нагревание обусловлено эффектом нормального геотермического градиента [1, 6]. Воды Кульдурского термального поля щелочные фторидно-хлоридно-кремниевогидрокарбонатные натриевые, слабоминерализованные.

Пробы воды для определения качественного состава среднелетучих органических соединений отбирали в бутылки из темного стекла непосредственно из скважин. Концентрат органиче-

ских соединений получали методом твердофазной экстракции. Качественный анализ органических соединений проводили на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP 2010S в лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования чрезвычайных ситуаций (КЦЭМП), аналитик – В.Л. Рапопорт. Были получены хроматограммы полного ионного тока (ПИТ). Идентификация пиков осуществлялась по масс-спектрам и индексам удерживания (индекс Ковача). Сравнение проводилось с библиотечной (NIST, EPA) и собственной базой данных. Более подробно используемую методику можно посмотреть в [3, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Имеющиеся данные замеров температур выхода термальной воды в скважинах Кульдурского поля позволяют наметить температурную зональность. Наиболее высокотемпературные

воды (71–73°C) вскрываются скважинами 1-87 и 2-87. Эти скважины характеризуются не только наивысшей температурой, но и наибольшим дебитом, что позволяет рассматривать эту часть месторождения как его центральную зону, совпадающую с областью максимальной разгрузки терм. Скважины 3-87 и 3 располагаются на удалении от центральных скважин всего в 20–30 м, температура воды (55–60°C) и дебит здесь уже существенно ниже. На основе этих показателей данная часть месторождения рассматривается как промежуточная зона. На флангах скважины (№ 5 и другие) вскрывают только теплые или холодные воды. Пробы термальной воды для изучения органического вещества отбирались в течение четырех лет – в июле 2007, октябре 2008, сентябре 2011 и октябре 2013 гг. Наиболее полными являлись выборки 2008 и 2011 годов, представляющие скважины – 1-87, 3 и 5. Эти данные позволили рассмотреть распределение органического вещества в пространстве поля по выделенным температурным зонам (центральной, промежуточной и фланговой). Дополнительно в 2007 и 2013 годах выполнены анализы из скважины 1-87 в центральной части поля. На основе этих материалов проведена оценка вариаций состава органического вещества во времени. Всего в кульдурских термах обнаружено 118 органических соединений 17 гомологических рядов. Характерными органическими соединениями в воде из центральной зоны являются алканы и ароматические углеводороды. Также здесь найдены карбоновые кислоты, альдегиды, эфиры и терпены. Наиболее разнообразный состав в воде из промежуточной и фланговой зон. Кроме вышеуказанных компонентов обнаружены моноглицериды, изопреноиды и др. Соединения этих рядов, а также карбоновые кислоты и их эфиры, которые достигают здесь максимальных содержаний, широко представлены в биосфере и имеют, вероятно, биогенное происхождение [15, 16]. Наиболее высокими **временными** вариациями характеризуются термы из центральной скважины 1-87, где встречены соединения, принадлежащие 14 гомологическим рядам. Здесь относительно устойчивые содержания демонстрируют только алканы и ароматические углеводороды. Наблюдается резкое отличие между данными 2007, 2008 и 2011, 2013 годов. Причем наиболее разнообразный состав воды наблюдается в 2013 году. Здесь, наряду с предельными и ароматическими углеводородами также обнаружены карбоновые кислоты, терпены, эфиры, изоалканы, альдегиды, стероиды, амины, кетоны, хиноны и спирты. Соединения этих рядов

типичны для биосферы и имеют, вероятно, биогенный генезис. Принимая во внимание, что такое отличие и разнообразие состава органического вещества достигается компонентами явно биогенного происхождения, характерными и для воды из фланговой зоны месторождения и для поверхностных вод [5, 9, 11] можно предположить, что источником их поступления послужили микроорганизмы и их деятельность, возможно за счет увеличения их численности в скважине.

Несколько меньшие вариации состава органического вещества установлены в термальных водах из промежуточной зоны (скважина 3). В них за 3 года – с 2008 до 2011 – не произошло резких изменений. Алканы и ароматические углеводороды в небольших количествах присутствуют в обеих пробах, но их концентрации заметно снижаются. В воде из скважины 5 (фланговая зона) также наблюдаются определенные вариации в составе органического вещества по данным 2008 и 2011 годов. Стабильные относительные содержания наблюдаются только у алканов и карбоновых кислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В кульдурских термальных водах установлено 118 органических соединения 17 гомологических рядов, из них 98 соединений 14 рядов найдены в зоне максимальной разгрузки терм (скважина 1-87). Намечается слабо проявленная гидрогеохимическая зональность: характерными органическими соединениями, установленными в водах центральной зоны Кульдурского поля являются алканы и ароматические углеводороды. Для органического вещества, определенного в водах промежуточной и фланговой зон Кульдурского месторождения типичны соединения явно биогенного генезиса – это карбоновые кислоты и их эфиры, моноглицериды и стероиды характерные для поверхностных вод.

Изменчивость состава органического вещества в растворах Кульдурского поля во времени чрезвычайно велика (исключение представляют только алканы). Наблюдается значительное отличие по данным 2007, 2008 гг. и 2011, 2013 гг., причем наиболее разнообразный состав органического вещества в термах из центральной зоны месторождения наблюдается в 2013 году. Учитывая биогенное происхождение компонентов, установленных только в пробах 2011 и 2013 годах, можно предположить, что такое разнообразие появилось вследствие микробиологической деятельности. С удалением от центральной зоны вариации состава органического вещества уменьшаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. «Геоминвод». М., 1968. – 119 с.
2. Васькин А.Ф., Шаруева Л.И. Геологическая карта ЕАО, 2003 г. [Электронный ресурс] // Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского [Официальный сайт]. URL: http://www.vsegei.ru/ru/info/gisatlas/dvfo/evreyskaya_obl/geol_1000.jpg.
3. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Вариации состава органического вещества в водах Кульдурского геотермального месторождения // Тихоокеанская геология. – 2015. – Т. 34. – № 4. – С. 96–107.
4. Компаниченко В.Н., Потурай В.А., Карпов Г.А. Органические соединения в термальных водах Мутновского района и кальдеры Узон // Вулканология и сейсмология. – 2016. – № 5. – С. 35–50.
5. Компаниченко В.Н., Потурай В.А., Рапопорт В.Л. Особенности химического состава вод Кульдурского термального поля // Региональные проблемы. – 2009. – № 12. – С. 20–25.
6. Кулаков В.В. Геолого-структурные и геотермальные условия формирования термальных подземных вод Приамурья // Тихоокеанская геология. – 2014. – Т. 33. – № 5. – С. 66–79.
7. Пересыпкин В.И., Смуров А.В., Шульга Н.А., и др. Состав органического вещества воды, взвеси и донных осадков залива Нячанг (Вьетнам, Южно-Китайское море) // Океанология. – 2011. – Т. 51. – № 6. – С. 1020–1029.
8. Потурай В.А. Органическое вещество в гидротермальных системах разных типов и обстановки // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 11. – С. 6–16.
9. Потурай В.А. Органическое вещество в поверхностных водах районов геотермальных месторождений Дальнего Востока (экологический аспект) // Региональные проблемы. – 2015. – Т. 18. – № 2. – С. 57–62.
10. Потурай В.А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Анненского геотермального месторождения (Дальний Восток) // Геохимия. – 2017. – № 4. – С. 372–380.
11. Потурай В.А. Органическое вещество в холодных подземных водах районов азотных терм Приамурья // Региональные проблемы. – 2016. – Т. 19. – № 4. – С. 59–66.
12. Потурай В.А., Строчинская С.С., Компаниченко В.Н. Комплексная биогеохимическая характеристика термальных вод Тумнинского месторождения // Региональные проблемы. – 2018. – Т. 21. – № 1. – С. 22–30.
13. Швец В.М. Водорастворенные органические вещества и оценка их влияния на качество питьевых подземных вод // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2016. – № 1. – С. 43–49.
14. Швец В.М., Кирюхин В.К. Органические вещества в минеральных лечебных водах // Бюл. МОИП. Отделение геологии. – 1974. – Т. 6. – С. 83–96.
15. Hunt J.M. Petroleum geochemistry and geology. San Francisco: W.H. Freeman and Company, 1979. – 617 p.
16. Shorland F.B. Occurrence of fatty acids with uneven-numbered carbon atoms in natural fats // Nature. – 1954. – № 174. – P. 603.

Алифатические углеводороды углекислых минеральных и азотных термальных вод Западного Забайкалья

Украинцев А.В., Плюснин А.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия, E-mail: ukraintsev87@bk.ru

АННОТАЦИЯ: В статье рассмотрено формирование состава органических веществ в зависимости от температуры и газового состава трещинно-жильных вод. Установлено, что практически всё органическое вещество в исследованных трещинно-жильных водах представлено алифатическими углеводородами. Выдвинуто предположение, что в интрузивных породах органическое вещество, находящееся в форме битума, под воздействием углекислого газа, повышенной температуры, принося кислорода с потоками холодных вод постепенно окисляется. В результате этого увеличивается его растворимость в воде. Изменение форм миграции органических веществ оказывает воздействие на миграционную активность тяжелых металлов и редкоземельных элементов.

Aliphatic hydrocarbons in carbonic mineral and nitrogen thermal waters of Western Transbaikalia

Ukraintsev A.V., Plusnin A.M.

Federal state budgetary institution of science Geological Institute of Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia, E-mail: ukraintsev87@bk.ru

ABSTRACT: The article considers the formation of the composition of organic substances depending on the temperature and gas composition of fractured-vein waters. It has been established that almost all organic matter in the studied fissure-vein waters is represented by aliphatic hydrocarbons. It has been suggested that in intrusive rocks the organic matter in the form of bitumen, under the influence of carbon dioxide, elevated temperature, the supply of oxygen with streams of cold water is gradually oxidized. As a result, its solubility in water increases. The change in the forms of migration of organic substances affects the migration activity of heavy metals and rare earth elements.

ВВЕДЕНИЕ

До сих пор еще слабо изучены геохимические особенности органических веществ, растворенных в подземных водах. Между тем эта информация важна для выяснения условий формирования различных типов подземных вод, определения миграционной способности микрокомпонентов и др. Состав углеводородов в минеральных водах формируется под воздействием многих факторов, как биогенной, так и абиогенной природы. Накопление некоторых органических соединений происходит под воздействием повышенной температуры, является следствием глубинных процессов с участием сверхкритических флюидов CO₂ и H₂O [1]. На формирование состава растворенной органики существенное влияние оказывает взаимодействие с поверхностными водами. Установлено, что в большинстве случаев органические соединения в минеральных и термальных водах представлены алифатическими углеводородами [2].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Нами был изучен состав органических веществ в минеральных водах ряда источников Западного Забайкалья. В пределах Витимского плоскогорья нами исследованы холодные мине-

ральные воды, разгружающиеся в Марактинском, Хульском, Погромнинском, Хуретинском и Романовском источниках. На этой территории выделяется несколько крупных вулканических центров, каждый из которых представляет собой щитовой вулкан, действовавший в определенных интервалах времени. Лавы растекались от вулканических центров и образовали единый вулканический покров, возраст которого 14.3-0.6 млн. лет. Он занимает площадь около 5000 км², общий объем вулканических пород превышает 1500 км³ [3]. Важной, в гидрогеологическом отношении, особенностью исследуемой территории является широкое распространение разрывных нарушений. В связи с сейсмической активностью региона, многие разрывные нарушения многократно подновлялись в четвертичное время и открыты для проникновения газов и воды. На территории проявлена многолетняя мерзлота.

В пределах Тункинской впадины нами были изучены воды Аршанского месторождения углекислых вод, углекислые воды местности «Вышка», термальные воды «Ниловой Пустыни». Минеральные источники этой территории приурочены к Тункинскому сбросу и связаны с зоной дробления кристаллических известняков протерозойского возраста.

Также нами изучен состав органических соединений в водах двух термальных источников Прибайкалья: Горячинский и Золотой ключ. Изученная нами группа термальных вод представляет широко распространенный в регионе тип азотных трещинно-жильных вод. Этот тип вод формирует ресурсы и химический состав вод в пределах интрузивных кристаллических пород. Это их объединяет с углекислыми водами Витимского плоскогорья и в целом Забайкалья [7].

Для определения состава растворенных углеводов нами была разработана методика, основанная на концентрировании методом твердофазной экстракции с газовым хромато-масс-спектрометрическим окончанием. С помощью специально разработанной портативной установки экстракция производилась непосредственно вблизи источников, сразу после отбора пробы [4]. Это позволило зафиксировать именно тот состав растворенного органического вещества, который присутствует непосредственно на выходе минерального источника. В концентрирующей установке используются патроны с универсальным сорбентом Strata C18-E (Phenomenex) на основе силикагеля с химически привитыми функциональными группами. Данный сорбент способен извлекать из водных растворов широкий спектр органических соединений. Через патрон с сорбентом пропускается 100 мл предварительно профильтрованной анализируемой воды. Для поддержания стабильной скорости потока используется ручной вакуумный насос и ресивер, представляющий собой стеклянную колбу, объемом 1 л. Разряжение порядка 0,9-0,95 атм. позволяет поддерживать скорость потока воды 1 мл/мин. В качестве растворителя для кондиционирования (подготовки) патрона и экстракции аналита используется ацетонитрил. При элюировании через сорбент пропускается 1 мл ацетонитрила, концентрат органических соединений собирается в специальные стеклянные виалы, объемом 1,2 мл, в которых пробы могут храниться до проведения анализа. Методика позволяет концентрировать органические вещества в 100 раз. Упаривание полученной пробы на водяной бане может дополнительно повысить коэффициент концентрации до 1000. Состав органических веществ в концентрате определяется методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Анализ полученных нами образцов проводился в Институте катализа СО РАН с использованием имеющегося в этом институте банка данных органических веществ и стандартных образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных работ в 14 пробах было определено относительное содержание 58 различных углеводородных соединений. Общее содержание органических веществ составляет от 3 до 13 мг/л. Выявленные органические вещества сгруппированы в 12 классов (табл. 1). Углеводороды в водах исследуемых минеральных источников практически полностью представлены алифатическими соединениями. Небольшое относительное содержание фенолов было обнаружено лишь в отдельных водопрооявлениях.

Основной формой нахождения углеводов во всех пробах являются простые эфиры. Эти соединения являются основными формами миграции органики и в азотных гидротермальных системах [5]. Это вполне объясняется их химическими свойствами, они хорошо растворимы даже в холодной воде. Установлены высокие содержания спиртов, которые представлены веществами с различной молекулярной массой. Относительно повышенными содержаниями в водах характеризуются алканы, несмотря на их низкую растворимость в воде. Их значимые количества обнаружены во всех типах вод.

Наиболее высокие относительные содержания алканов и алкенов были зафиксированы в углекислых водах Тункинской впадины, вскрытых скважинами. Нами ранее сделано предположение, что растворимость этих соединений возрастает под воздействием углекислого газа, находящегося в сверхкритическом состоянии [6].

Окислительное воздействие сверх критического флюида углекислого газа проявляется также в повышении доли спиртов в углекислых водах этой области.

На Витимском плоскогорье источники углекислых вод холодные, имеют температуру 3-6 °С в естественных выходах. Мерзлота выполняет роль экрана, препятствующего проникновению воды в недра. Поэтому углекислота смешивается с водой вблизи поверхности, когда из флюида она уже переходит в газообразное состояние и теряет растворенные углеводороды в нижележащих горизонтах. Поэтому здесь в родниках мы не наблюдаем алкенов, за исключением Романовского источника. Органические кислоты, вероятно, образуются вблизи поверхности при окислении органических веществ кислородом воздуха, поэтому мы наблюдаем их повышенные содержания в минеральных источниках Витимского плоскогорья [6].

Азотные термальные воды характеризуются высоким содержанием эфиров, спиртов и алканов. Но в отличие от термальных углекислых вод в них не обнаружено алкенов.

Таблица 1. Углеводороды, обнаруженные в углекислых и азотных минеральных водах, %

| Тип вод | Водопункт | Эфиры | Сложные эфиры | Спирты | Алканы | Гликоли | Органич. кислоты | Альдегиды | Терпены | Фенолы | Алкены | Амиды | Эфирные масла | Не опред. вещества |
|---------------------|-----------------------|-------|---------------|--------|--------|---------|------------------|-----------|---------|--------|--------|-------|---------------|--------------------|
| Углекислые холодные | Ист. Хульский | 87,16 | 2,25 | 8,31 | 0,37 | 0 | 0,34 | 0,59 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,99 |
| | Ист. Хуретинский | 55,94 | 7,42 | 11,22 | 11,41 | 4,6 | 2,55 | 0,72 | 0 | 0,36 | 0 | 0 | 0 | 5,79 |
| | Ист. Романовский | 73,56 | 7,61 | 11,07 | 4,49 | 0 | 0 | 0 | 0,56 | 0 | 1,87 | 0 | 0 | 0,83 |
| | Ист. Погромнинский | 85,96 | 1,14 | 10,36 | 0,64 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,69 |
| Углекислые горячие | Скв. "Саяны" | 66,95 | 0 | 14,96 | 11,17 | 0 | 0 | 0,35 | 0 | 0 | 3,41 | 0 | 0 | 3,18 |
| | Скв. "Аршан" | 64,05 | 0,75 | 17,04 | 8,7 | 0 | 0 | 0,43 | 0 | 0 | 4,37 | 0 | 0 | 4,66 |
| | Скв "Вышка" | 65,42 | 0,86 | 17,52 | 9,87 | 0 | 0 | 0,6 | 0 | 0 | 4,48 | 0 | 0 | 1,22 |
| Азотные термальные | Ист. Золотой ключ | 69,56 | 3,31 | 13,3 | 2,85 | 0,32 | 0 | 0 | 0,17 | 0 | 0 | 7,64 | 2,21 | 0,64 |
| | Скв. "Горячинск" | 71,96 | 4,29 | 12,99 | 7,18 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,09 | 1,52 | 0 |
| | Скв. "Нилова Пустынь" | 84,2 | 1,93 | 10,18 | 1,55 | 0 | 0 | 0,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,35 | 1,09 |

Общим для углекислых и азотных термальных вод является отсутствие органических кислот, которые образуются вблизи поверхности под воздействием кислорода воздуха. Детальный анализ группы простых эфиров показал подавляющее преобладание эфиров диэтиленгликоля (табл. 2). Среди этой группы доминирует бутиловый эфир диэтиленгликоля. Его содержание во всех проанализированных пробах, как правило, более 50%. Максимальные концентрации характерны для холодных углекислых вод, затем следуют термальные углекислые и, наконец, азотные термы. Исключение составляет только Хуретинский углекислый источник. Здесь содержание этого эфира минимальное, составляет всего 19,96%. Этот источник отличается от других родников Витимского плоскогорья непостоянством существования. Бывали годы, когда в родниковой воронке не было воды, а наблюдалось выделение сухого газа. В настоящее время на месте родниковой воронки выкопана яма, в которую с окружающей территории весной стекает талая вода.

По нашим представлениям, бутиловый эфир диэтиленгликоля является начальной фазой преобразования органического вещества, выделяемого из горных пород водами. Вероятно, в основной массе в породах органическое вещество присутствует в виде битума, где органическое вещество присутствует в основном в восстановленной форме. Эта форма существования органического вещества плохо растворяется в воде. Поэтому мы наблюдаем низ-

кие содержания алканов в водах. Затем, под воздействием газов воды, органика начинает окисляться с образованием спиртов и эфиров. Бутиловый эфир диэтиленгликоля, несмотря на большой молекулярный вес, уже способен хорошо мигрировать в водах. Далее процесс окислительного разложения органических веществ происходит с образованием других эфиров, в молекулах которых растет относительное количество кислорода (табл. 2). В первую очередь образуются низкомолекулярные эфиры диэтиленгликоля, поэтому мы наблюдаем их относительно высокие содержания. Затем образуются альдегиды, сложные эфиры и др.

Наиболее интенсивно процесс преобразования гуминового вещества идет под воздействием температуры, поэтому мы наблюдаем закономерный рост содержания эфиров с относительно высоким содержанием в молекулах кислорода от холодных углекислых, к теплым углекислым и азотным термальным водам (табл.2).

Для установления корреляционной зависимости между растворенными компонентами нами выполнен факторный анализ выборки, составленной из проб отобранных в рассматриваемых водных объектах и проанализированных на содержание органических веществ и микрокомпонентов. Был применен многомерный анализ методом главных компонент, модификация варимакс. Результаты факторного анализа представлены в таблице 3.

Таблица 2. Распределение простых эфиров по группам с различным количеством кислорода в молекулах

| Тип вод | Название | Бутиловый эфир диэтилен-гликоля (11% O) | Эфиры тетраэтилен-гликоля (16,1% O) | Эфиры триэтилен-гликоля (16,7% O) | Эфиры диэтилен-гликоля (17,6% O) | Эфиры этилен-гликоля (20% O) |
|---------------------|--------------------|---|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| Углекислые холодные | Хульский | 79.62 | 0 | 0 | 7.54 | 0 |
| | Погромнинский | 78.64 | 0 | 0 | 7.32 | 0 |
| | Хуретинский | 19.96 | 0 | 20.03 | 15.95 | 0 |
| | Романовский | 67.73 | 0 | 1.44 | 4.39 | 0 |
| Углекислые горячие | "Саяны" | 62.21 | 0 | 0 | 2.83 | 1.91 |
| | "Аршан" | 60.18 | 0 | 0 | 1.73 | 2.14 |
| | "Вышка" углекислый | 60.36 | 0 | 0 | 2.42 | 2.64 |
| Азотные термальные | Золотой ключ | 51.19 | 0 | 0 | 5.19 | 13.18 |
| | "Горячинск" | 52.34 | 0 | 1.63 | 6.43 | 11.56 |
| | "Нилова Пустьнь" | 42.07 | 4.68 | 11.42 | 14.87 | 11.16 |

Таблица 3. Ассоциации элементов выявленные в результате проведения факторного анализа

| Наименование фактора | Ассоциация элементов | Вес, % |
|-----------------------------------|--|--------|
| Биотический | Терпены, Cd, Sn, Mn, Co, Ni, Fe, Mg, Zn, Y | 26,2 |
| Процесс окислительного разложения | Эфир диэтиленгликоля, эфир триэтиленгликоля, двухатомные спирты, карбоновые кислоты, Ce, Pr, Nd, Sm, -K, -Sr | 21,8 |
| Воздействие температуры | Эфиры этиленгликоля, эфиры тетраэтиленгликоля, Ti, V, Cr, Cu, Se, Mo, Cs, La, W, Pb, Th | 18,4 |

В первом факторе выделилась ассоциация, включающая в свой состав терпены. Эти углеводороды обнаружены в Романовском углекислом источнике и в азотных термах Золотой Ключ. Терпены представляют собой продукты биосинтеза, общая формула $(C_5H_8)_n$. Эти вещества содержатся в тканях растений и животных. Они в целом плохо растворимы в воде, возможно, их повышенные концентрации связаны с деятельностью микроорганизмов, активность которых возрастает в приповерхностных условиях. Бактериальные маты присутствуют в местах разгрузки обоих источников. Во втором факторе объединились наиболее окисленные углеводороды и легкие редкие земли. Возможно, этот фактор связан с окислением органических веществ при разбавлении трещинно-жильных вод в приповерхностных условиях, окислением органики воздухом и окислительным воздействием потока углекислого газа. В результате окислительных процессов, вероятно, создается относительно более кислая среда, образуются комплексные органо-минеральные соединения, что приводит к активизации миграции легких редкоземельных элементов. Ассоциация параметров третьего фактора связана с воздействием повышения температуры. Эта ассоциация в основном проявляется в азотных термальных водах и горячих углекислых водах. Входящие в ассоциацию микроэлементы

Se, Mo, W активно мигрируют в анионной форме в щелочных условиях, их повышенные содержания характерны для термальных вод региона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В изученных азотных термальных и углекислых горячих и холодных минеральных водах Забайкалья установлено 3-13 мг/л растворенных органических веществ, которые поступают в трещинно-жильные воды из горных пород. Под воздействием газов, воды углеводороды окисляются с образованием эфиров, спиртов, карбоновых кислот. В наиболее высоких концентрациях, несмотря на большой молекулярный вес, в изученных водах присутствует бутиловый эфир диэтиленгликоля. На содержание и химический состав органических веществ оказывают влияние их синтез в результате протекания микробиологических процессов, окисление в приповерхностных условиях и термическое разложение органических веществ в недрах.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту IX.137.1.4. № гос. рег. АААА-А17-117021310076-3, частично по проекту РФФИ № 18-45-030003\18.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов, В.Ю. Формирование органического химического состава углекислых минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений // Разведка и охрана недр. – 2014. – № 5. – С. 47-51.
2. Потурай, В.А. Органическое вещество в термальных и поверхностных водах района Тумнинского месторождения термальных вод, Дальний Восток России // Известия ТПУ. Серия химия. – 2014. – Т. 324, № 3. – С. 44-52.
3. Рассказов С.В., Логачев Н.А., Бранд И.С., Иванов А.В. Геохронология и геодинамика позднего кайнозоя. – Новосибирск: Наука, 2000. – 288 с.
4. Украинцев А.В., Плюснин А.М. Применение метода твердофазной экстракции для анализа состава растворенных органических веществ в углекислых минеральных водах // Байкальская молодежная научная конференция по геологии и геофизике: Материалы V всероссийской молодежной научной конференции. – Улан-Удэ, 2019. – С. 90-92.
5. Потурай, В.А. Органическое вещество в поверхностных и подземных водах района Анненского геотермального месторождения (Дальний Восток) // Геохимия. – 2017. – №4. – С. 372-380.
6. Плюснин А.М., Украинцев А.В., Чернявский М.К. Органическое вещество в углекислых минеральных водах Витимского плоскогорья и Восточного Саяна // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы Всерос. конф. с междунар. участием 20-25 августа 2018 г., г. Чита (ИПРЭК СО РАН, ИНГГ СО РАН, ЗабГУ) – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С.68-71.
7. Плюснин А.М. Геологические условия формирования углекислых минеральных вод Витимского плоскогорья. // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы Всерос. конф. с междунар. участием 17-23 августа 2020 г., г. Улан-Удэ (ГИН СО РАН) – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2020.

Гумусовые кислоты и их миграционные формы в водах озер Восточного Забайкалья

Фёдоров И.А., Борзенко С.В., Таскина Л.В.

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия.

E-mail: fedorowia@gmail.com, svb_64@mail.ru, mila.taskina@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В работе систематизированы и проанализированы результаты химического анализа вод озер Восточного Забайкалья. Установлены статистические взаимосвязи между найденными концентрациями гумусовых кислот и основными физико-химическими показателями среды. Определены основные миграционные формы гумусовых кислот путем термодинамических расчетов с использованием компьютерной программы MINTEQ. Между формами миграции и параметрами среды показаны определенные зависимости, которые обусловлены свойствами гумусовых кислот и их соединений с металлами, процессами минерализации и гумификации органических веществ, образования вторичных минералов, а также типами изученных вод.

Humic acids and their migration forms in the lakes waters of Eastern Transbaikalia

Fedorov I.A., Borzenko S.V., Taskina L.V.

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia.

E-mail: fedorowia@gmail.com, svb_64@mail.ru, mila.taskina@mail.ru

ABSTRACT: The thesis introduces the systematized and analyzed results of waters quantitative chemical analysis taken from Eastern Transbaikalian lakes. Statistical relationship has been found between humic substances concentrations and the main environmental physico-chemical characteristics. The basic humic acids migration forms have been determined by thermodynamic calculations using the MINTEQ software package. It has been found the migration forms depend on the environmental characteristics. All the dependencies are related to the humic acids properties and their compounds with metals, to the organic substances mineralization and humification processes, to the secondary minerals formation, to the waters types in lakes considered as well.

ВВЕДЕНИЕ

В природных водах органическое вещество является очень сложной многокомпонентной системой, включающей в себя огромное число индивидуальных химических соединений [2]. Весьма распространенным геохимическим явлением является образование соединений металлов с органическим веществом природных вод [8]. Подавляющее количество органического вещества в природных водах представляют гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК), которые в силу своего строения и свойств вступают в разного рода взаимодействия с металлами [10].

Для более объективного и всестороннего познания сущности миграционных процессов химических элементов немаловажным аспектом является установление форм миграции гумусовых кислот (ГФК) в водных объектах разных ландшафтно-климатических условий, поскольку актуальным остается вопрос прогнозирования их макролигандных свойств, а строение и функциональные особенности ГФК различного происхождения отличаются друг от друга [3].

Изучение форм миграций химических элементов термодинамическими расчетами с помощью компьютерных программ, основанных на современных моделях [9], с высоким уровнем достоверности позволяет моделировать геохи-

мические процессы с участием органического вещества, протекающие в гидросфере.

Основная цель работы – термодинамическими расчетами определить миграционные формы ГФК в водах озер Забайкалья и изучить их взаимосвязи с различными физико-химическими характеристиками.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В рамках исследования было изучено 91 озеро с общим количеством водных образцов равным 110. Изучаемые объекты по пространственному расположению относятся к Ингодинской, Онон-Борзинской, Торейской и Ивано-Арахангельской системам озер Восточного Забайкалья. Отбор проб и их химический анализ проводился общепринятыми методами [5]. Концентрация металлов в водах были установлены методами атомной и масс-спектрометрии. Титриметрическими методами CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . Потенциометрически определялись pH, Eh, F⁻, NO_3^- ; фотометрически – Si, P, NO_2^- , NH_4^+ , S^{2-} , ХПК, ГК и ФК. Общее содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) оценивалось по величине ХПК. Определение форм миграции гумусовых кислот осуществлялось для всех отобранных проб с помощью программного комплекса MINTEQ (версия 3.1) [7] с применением модели SHM [9].

При выполнении термодинамических расчетов учитывалось содержание основных ионов, ГК, ФК, некоторых микроэлементов (Fe, Mn, Al, P, Cd, Zn, Pb, Cu, Co, Ni, As, Sr, Ba, U, Th), а также концентрация Si, S²⁻, величина рН и Eh системы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты количественного химического анализа показали широкую вариабельность значений основных физико-химических характеристик в изученных озерах, которые сгруппированы на выделенные типы согласно работе [6]. Деление вод по величине общей минерализации показало, что среди объектов исследования встречаются пресные водоемы в количестве 31 с соленостью 0,083–0,938 г/л; остальные 79 – имели повышенную соленость: солоноватые воды (44) с минерализацией 1,02–9,97 г/л, соленые (30) – 10,1–49,0 г/л и рассольные (5) – 54,3–343,2 г/л.

В пресных водоемах величина водородного показателя варьирует в пределах 6,90–8,94 при среднем значении 7,77 ед. рН. Содержания основных катионов изменяются в пределах: Са 9,06–53,1 мг/л; Mg 3,23–59,5 мг/л; Na 5,66–215,8 мг/л; К 0,35–16,6 мг/л. Анионы зафиксированы в следующих количествах: HCO₃⁻ 58,6–508,1 мг/л; SO₄²⁻ 1,0–162,9 мг/л; Cl⁻ 1,55–209,3 мг/л; F⁻ 0,12–7,74 мг/л. ГК – 0,02–0,64 мгС/л, ФК – 0,52–31,3 мгС/л.

Среди изученных вод с минерализацией более 1 г/л преобладают содовые озера с величиной рН > 9 в количестве 69. Значения водородного показателя в них колеблются в интервале от 9,0 до 9,93 при среднем 9,43 ед. рН. В катионном составе озер данного типа преобладает Na, содержания которого изменяются в пределах 224,4–124800 мг/л, а среднее значение по выборке составляет 7043 мг/л. Содержания остальных катионов, в сравнении с Na, невелики: Са 2,72–182,1 мг/л; Mg 1,08–395,2 мг/л; К 3,7–1467 мг/л. Основные анионы в этом типе вод находятся в весьма значимых количествах: HCO₃⁻ 41,1–11041 мг/л; CO₃²⁻ 6,0–16140 мг/л; SO₄²⁻ 36,0–62340 мг/л; Cl⁻ 13,2–133740 мг/л. ГК варьируют от 0,03 до 13,8 мгС/л; ФК от 2,23 до 172,3 мгС/л.

Кроме того, среди объектов повышенной солености отмечаются озера с рН < 9 с преобладанием в анионном составе Cl⁻ (79,1–22334 мг/л) и SO₄²⁻ (80,0–7580 мг/л). Концентрации производных угольной кислоты в данных озерах по сравнению с Cl⁻ и SO₄²⁻ в несколько раз меньше: HCO₃⁻ 216,6–1696 мг/л; CO₃²⁻ 4,8–348,0 мг/л. В катионном составе доминирует Na: 313,4–13835 мг/л. Содержание остальных кати-

онов мало. Величина рН в них варьирует в интервале 7,60–8,99 при среднем значении 8,56. Содержание ГК 0,02–2,81 мгС/л, ФК 0,18–26,9 мгС/л. Следует отметить, что количество озер данного типа незначительно (10).

Содержания всех микроэлементов в рассматриваемых объектах изменяются в интервале значений нескольких математических порядков. Наиболее широкий интервал вариаций отмечен во всех типах озер для Al (0,002–8,58 мг/л), Fe (0,004–8,69 мг/л), Mn (0,0001–13,2 мг/л), Zn (0,0008–23,1 мг/л); в соленых озерах также широко варьируют концентрации As (0,59–6,34 мг/л) и U (0,00004–10,9 мг/л).

Количество биогенных элементов также изменяется в широком диапазоне, в частности, концентрации неорганических форм азота по всей выборке колеблется в широких пределах, например, для NO₃⁻ определен интервал 0,2–1237 мг/л, а для P_{общ} 0,05–12,8 мг/л.

Величина ХПК в целом по выборке изменяется в интервале значений 9,5–4350 мгО/л, концентрация C_{орг} 3,6–1631 мгС/л. Eh возрастает от -128 до 289 мВ.

Анализ поведения ГК и ФК в изучаемых объектах показывает, что их содержание имеет определенные статистические взаимосвязи от физико-химических параметров воды. Наблюдается тенденция роста их концентраций с увеличением рН, минерализации воды, концентрации CO₃²⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻.

Кроме того, есть зависимости между концентрациями ГФК и формами фосфора и азота. С фосфором значения коэффициента корреляции составляют 0,29 для ГК и 0,47 для ФК; для NO₃⁻ – 0,19 и 0,23, соответственно.

Рост концентраций с увеличением содержания CO₃²⁻+HCO₃⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ и P_{общ} связан с тем, что химические элементы, входящие в состав данных анионов, являются неотъемлемой частью ГФК, а они, в свою очередь, постоянно подвергаясь воздействию внешней среды, служат одним из источников этих элементов. В отношении зависимости содержаний от величины Eh системы видна противоположная картина – с ростом Eh концентрации ГФК уменьшаются, что объясняется наиболее интенсивно протекающим в окислительных условиях среды процессом трансформации органических компонентов, который может свидетельствовать о переходе гумусового вещества в донные осадки и гумификации, или же о минерализации до неорганических веществ [4].

В результате проведенных термодинамических расчетов установлено, что ГФК образуют соединения практически со всеми рассматриваемыми металлами, но основными формами их миграции являются анионные формы, молеку-

лярные формы, а также соединения с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . Доминирующей по содержанию формой являются анионные формы. Мольные доли данных форм по средним оценкам возрастают в ряду: пресные озера → соленые озера с $\text{pH} < 9$ → соленые озера с $\text{pH} > 9$. Противоположная картина в данной последовательности наблюдается для молекулярных форм.

В меньших количествах присутствуют ГФК в формах соединений с Ca^{2+} и Mg^{2+} . Средние значения мольных долей для ассоциатов ГФК–Ca в указанном выше ряду озер уменьшаются. Применение модели SHM позволило установить наличие монодентатных и бидентатных комплексных соединений с металлами, однако для каждого элемента в отдельности их содержание в сравнении с остальными формами миграции органического вещества незначительно.

Полученные результаты термодинамических расчетов имеют статистические взаимосвязи с геохимическими параметрами среды. Так имеется очень сильная отрицательная корреляция между величиной pH и молекулярными формами ГФК. Преобладающая же анионная форма имеет тенденцию роста с увеличением pH (рис. 1 а).

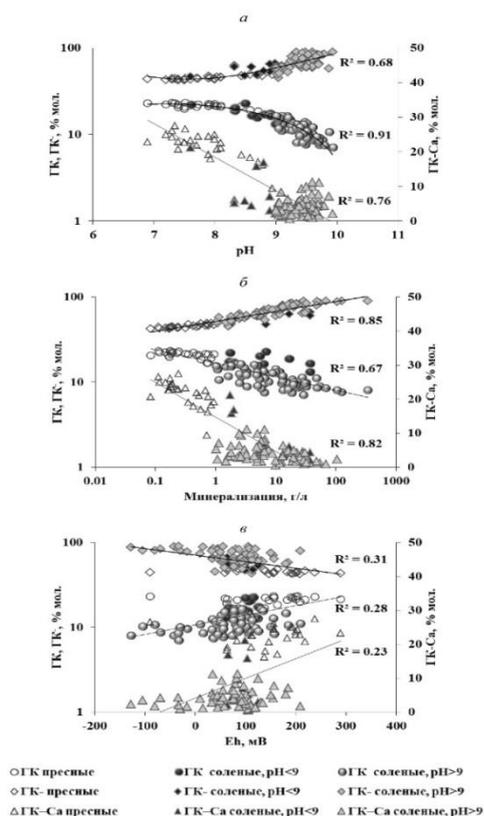


Рис.1. Распределение некоторых миграционных форм гуминовых кислот относительно: а) pH ; б) минерализации; в) Eh озерных вод. (ГК – молекулярная форма; GK – анионная форма; GK–Ca – соединения с кальцием)

Это явление связано с хорошей растворимостью (для ГК) при более высоких значениях pH в связи с образованием растворимых гуматов с

одновалентными металлами, такими как Na, и, как следствие, уменьшением доли молекулярной формы ввиду роста степени диссоциации функциональных групп кислотного характера с увеличением pH [4].

Аналогично образование растворимых фульватов с Na приводит к уменьшению концентрации молекулярной формы ГК и увеличению их ионной формы.

В отношении соединений с кальцием для ГФК наблюдается сильная зависимость в сторону уменьшения концентраций с ростом pH , что можно связать с конкурирующим процессом образования хемогенного кальцита в щелочных водах [1]. Концентрации же ассоциатов ГФК с магнием не имеют явной взаимосвязи с данным физико-химическим параметром.

С ростом минерализации вод содовых озер, указанные соединения коррелируют по аналогии с pH (рис. 1, б). Эти зависимости также объясняются процессами образования солей ГФК и карбонатных комплексов со щелочными металлами, образованием вторичных минералов, т.к. в рассматриваемой выборке преобладают содовые озера с $\text{pH} > 9$.

В случае взаимосвязи концентраций всех форм миграции ГФК с ростом значений Eh системы по всей выборке в целом отмечаются обратные зависимости (рис. 1, в), поскольку увеличение Eh способствует гумификации в насыщенных водах карбонатами кальция и магния, а также связано с образованием труднорастворимых соединений этих металлов с ГФК [4], превращением ионных форм в молекулярные, и переходу их в донные осадки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные химические исследования показали широкую вариабельность содержаний компонентов, показателей и свойств изученных вод озер разных лимнических систем. Полученные данные по результатам термодинамических расчетов с применением MINTEQ показали, что ГФК образуют соединения практически со всеми металлами, которые были учтены в модели. Главными формами миграции ГФК в изученных водах оказались ионные и молекулярные формы, а также соединения с Ca^{2+} и Mg^{2+} . Также расчетами установлено образование моно- и бидентатных координационных соединений ГФК с металлами, количество которых с каждым элементом в отдельности незначительно по отношению к основным формам миграции ГФК.

Установленные положительные корреляционные зависимости между содержанием ГФК и такими показателями как pH , минерализация воды, содержание CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ,

$R_{общ}$, говорят об их тесном взаимодействии и переходе органических веществ в неорганические, происходящие в биокосных системах. Отрицательная корреляция ГФК с ростом Eh вызвана благоприятными условиями для процесса трансформации органических компонентов, и свидетельствует о выводе ГФК из воды в донные осадки или об их минерализации до неорганических компонентов. Взаимосвязи, проявляемые между содержанием форм ГФК и физико-химическими показателями вод, обусловлены кислотными свойствами первых, свойства-

ми образуемых ими соединений с металлами, а также конкурентными процессами образования вторичных минералов, протекающих в системе, и генетическим сродством гумусового вещества.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-05-00104 А «Геохимия озер Восточного Забайкалья: гидрогеохимические условия формирования и их минеральные ресурсы»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борзенко С.В., Фёдоров И.А. Основные формы миграции металлов в присутствии гуминовых веществ в содовых озерах Восточного Забайкалья // Известия Томск. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 3. – С. 18–27.
2. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Вариации состава органического вещества в водах Кульдурского геотермального месторождения (Дальний Восток России) // Тихоок. геол. – 2015. – Т. 34. – № 4. – С. 96–107.
3. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... д-ра хим. наук. – М.: МГУ, 2000. – 359 с.
4. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. – СПб.: СПбГУ, 2004. – 248 с.
5. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. – М.: Протектор, 2010. – 1008 с.
6. Borzenko S.V., Shvartsev S.L. Chemical composition of salt lakes in East Transbaikalia (Russia) // Appl. Geochem. – 2019. – Vol. 103. – P. 72–84.
7. Felmy A.R., Girvin D.C., Jenne E.A. MINTEQA – A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. – Athens, GA.: U.S. Environmental Protection Agency, 1984. – 98 p.
8. Gaillardet J., Viers J., Dupré B. Trace elements in river waters // Treatise on Geochem. – 2007. – Ch. 5.09. – P. 225–272.
9. Gustafsson J.P. Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model // J. Colloid Interface Sci. – 2001. – Vol. 244. – Iss. 1. – P. 102–112.
10. Thurman E.M. Organic geochemistry of natural waters. – Dordrecht, The Netherlands: Martinus Nijhoff / Dr W. Junk Publ., 1985. – 489 p.

Микроэлементы в речных водах бассейна Селенги

Хажеева З.И.

*Геологический институт Сибирского отделения РАН 670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, ба;
e-mail: zkhazh@geo.stbur.ru*

АННОТАЦИЯ. Приведены результаты исследований микроэлементного состава речных вод бассейна р. Селенга на территории Западного Забайкалья. В р. Селенга и в главных притоках средние концентрации Be, Ti, Sr, Y, Zr, Mo и U превышают в 2 – 5 раза, Zn и Pb – в 7-13 раз показатели природного речного фона. Максимальные концентрации Fe, Mn, Cu, Zn, Al, Sr, Mo превышают российские нормативы для водоемов рыбохозяйственного назначения не более 4-6 ПДК в 50 случаях отбора проб.

Trace elements in river water Selenga watershed, Transbaikalia

Khazheeva Z.I.

Geological Institute of SB RAS, Ulan-Ude, Russia

ABSTRACT. This study assessed and examined the impact of human activities on concentrations of trace elements in water of five rivers in the Selenga watershed in Transbaikalia. Concentrations of physico-chemical parameters of surface water were determined at the mouth of each river during the period of 2002-2016. The results showed the mean concentrations of Be, Ti, Sr, Y, Zr, Mo, U exceed 2-5 times, Zn and Pb – 7-13 times than in dissolved load of worldwide rivers. The highest concentrations of Fe, Mn, Cu, Zn, Al, Sr, Mo exceed 4-5 times Russian maximum permissible concentrations in 50 samples.

ВВЕДЕНИЕ

Река Селенга – главный приток Байкала, она несёт до 50% водного и более половины химического стока в озеро. Водный и химический сток Селенги формируется в разных ландшафтно-климатических условиях на территории Монголии и России. Химический состав вод определяют геологическая структура водосбора, химический состав горных пород, соотношение их типов, устойчивость к выветриванию. Цель работы – выявить региональные особенности и изменчивость элементного состава, установить природные и антропогенные процессы, определяющие содержания микроэлементов в воде рек Западного Забайкалья.

Геологическое строение. Водосборная территория бассейна р. Селенга является частью территории Центрально-Азиатского складчатого пояса. Территория характеризуется развитием магматических пород, ультрабазитов, габброидов и гранитоидов, которые проявились в различных геодинамических обстановках, широким развитием редкометалльной минерализации. Месторождения REE, Ta, Nb, Zr, Be, Sn, Li, Mo, W и других, в том числе элементов платиновой группы, имеют магматическую природу и связаны с массивами глубоко дифференцированных магматических пород разного состава – от ультраосновных – щелочных пород и расслоенного габбро до щелочных и Li-F гранитов.

Истоки р. Селенги (реки Идер и Мурен) формируются на территории Хангайского хребта с обрамлением с юга и севера Гоби-Алтайской и

Северо-Моногольской рифтовой зоны, который включает Хангайский батолит, сложенный гранитоидами нормального и субщелочного ряда. На территории Западного Забайкалья распространены позднепалеозойские интрузивные породы, которые связаны со становлением Ангаро-Витимского гранитоидного батолита. В позднепалеозойский этап развития территории формировался рифтогенный Селенгино-Витимский вулканоплутонический пояс [1].

Гидрологическая характеристика водосбора. Река Селенга ($S_{\text{вдсб}} = 447$ тыс. кв.км, 82% площади водосбора оз. Байкал) на всем протяжении протекает по среднегорной, сильно расчлененной местности. Средний уклон русла 0,36 ‰.

Река Джида берет начало на южном склоне Хангар-Ульского горного хребта. Верхняя часть бассейна имеет среднюю высоту более 1500 м. Объем стока реки составляет 15% от суммарного притока в пределах России.

Река Темник берет начало на северном склоне хр. Малого Хамар-Дабана. Бассейн реки преимущественно горный, лишь в нижней части бассейна имеют место степные ландшафты. Средний уклон реки 3,6‰.

Река Чикой наибольшая по площади бассейна и объему стока река из притоков Селенги. Сток реки России определяет 40% всего притока Селенги. Около 25% стока формируется на территории МНР. Бассейн реки в верхнем и среднем течении имеет горный характер.

Река Хилок берет начало из оз. Шакшинского, протекает по днищу обширной межгорной впа-

дины на высоте 500–800 м, объем притока в Селенгу 19%.

Река Уда берет начало в юго-западной части Витимского плоскогорья, в средней и нижней части бассейн пересечен горными хребтами. Средние высоты верхнего участка бассейна 900–1100 м, объем притока 13,4%.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Было отобрано 760 проб речной воды. В процессе отбора, непосредственно на месте, проводилась их фильтрация на мембранных фильтрах с размером пор 0,45 мкм. На месте отбора проб определялись параметры Т, рН, Eh, электропроводность, содержания растворенного кислорода. Общий химический состав вод выполнен с использованием стандартных методов гидрохимии воды. Концентрации микроэлементов в подкисленных пробах воды определяли методом ICP-MS на спектрометре «ELEMENT XR» (Finnigan, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБОБЩЕНИЯ

Особенностью речных вод данного региона является их низкая минерализация (42,6–278,3 мг/л). Вода рек пресная с нейтральной и слабощелочной реакцией среды рН 6,15–8,65, относится гидрокарбонатному кальциевому типу. Содержание органических веществ $C_{орг}$ в реках Селенга, Уда, Темник, Чикой изменялось от 5,6 до 14,8 мг/л, в реках Хилок, Джиды – от 7,8 до 17,2 мг/л [2].

Наиболее полное исследование микроэлементного состава речных вод бассейна р. Селенга (российский участок) впервые проведено сотрудниками Лимнологического института СО РАН Е.П. Чебыкиным и др. [3]. Из других работ следует отметить совместные исследования Корейского института водных ресурсов и окружающей среды, Монгольского института геоэкологии Монгольской академии наук, Байкальского института природопользования СО РАН летом 2007 г., направленные оценить современное эколого-геохимическое состояние речной воды бассейна р. Селенга [4].

Особенностью микроэлементного состава изученных речных вод является накопление в водном растворе Sr, Fe с максимальной концентрацией > 100 мкг/л. В отличие от других рек, в воде р. Чикой максимальные концентрации Sr не превышали 65–86 мкг/л. Концентрации большинства микроэлементов в воде притоков Чикой, Хилок, Уда, Джиды, Темник в несколько или в десятки раз ниже содержаний в Селенге. Вместе с тем, в р. Уда содержания Mo и Mn сопоставимы с таковыми в Селенге. Группу активных мигрантов в водной среде с концентрациями десятков мкг/л составляют -Al, Ba,

Zn, P, Mn, Rb. В воде р. Чикой наблюдаются повышенные концентрации As.

Концентрации литофильных элементов Sr, Ba, Li, Mo, U прямо коррелируют с содержаниями главных ионов и минерализацией ($R = 0,87-0,92$). В пространственном распределении их концентрации уменьшаются при смещении вниз по течению реки.

Вторая группа включает ряд труднорастворимых элементов Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Y, Zr, Pb, As, которые проявляют обратную тенденцию. Их концентрации возрастают в период открытой воды при уменьшении минерализации и росте содержания органических веществ.

Третью группу составляют элементы Mn, Cr, Zn, Cd, Sn, концентрации которых обратно коррелируют с растворенным в воде кислородом. Концентрации этих элементов повышаются в периоды пониженного водного стока зимой и на участках рек с антропогенным воздействием. Четвертую группу составляют редкоземельные элементы. Суммарное содержание РЗЭ в притоках Чикой, Джиды, Темник варьируют в пределах 0,2–0,27 мкг/л, в притоках Уда и Хилок – 0,08–0,16 мкг/л, что связано с ландшафтными отличиями формирования химического состава водного стока. В Селенге общее содержание РЗЭ изменялось в пределах 1,82–5,38 мкг/л. Профили распределения нормированных по NASC редкоземельных элементов Селенги характеризуются отрицательной цериевой ($(Ce/Ce^*)_N = 0,32-0,5$, слабовыраженной европиевой ($(Eu/Eu^*)_N = 0,78-0,94$ аномалиями и максимальное значение гадолиния.

Для большинства рек характерно превышение нормативов ПДК_{рбхз} максимальных концентраций Fe, Zn, Cu в период открытого русла рек. В отличие от указанных элементов, превышение нормативов по Mn наблюдались в периоды снижения растворенного кислорода в речной воде. В р. Селенга концентрация Mn возросла ниже г. Улан-Удэ до 42 мкг/л (зимняя и летняя межень), в дельте в протоках Колпинная и Средняя - до 102 мкг/л в зимний период. В реках Селенга и Уда отмечены превышения содержаний Mo нормативов ПДК_{рбхз} в 3–4 раза. Двукратное превышение нормативов содержания Sr отмечены в дельте Селенги - протока Колпинная в зимний период.

Концентрации микроэлементов в речной воде были сопоставлены с ориентировочно установленными показателями глобального природного речного фона (ГПРФ) [5]. Средние концентрации Be, Ti, Sr, Y, Zr, Mo и U превышают в 2–5 раза, Zn и Pb – в 7–13 раз показатели природного речного фона. В воде р. Чикой средние содержания As больше в 1,9 раза показатели ГПРФ. Однако средние содержания Ba, Mn

меньше соответствующих показателей ГПРФ в 1,5-2 раза. Повышенные концентрации перечисленных практически нерастворимых элементов скорее всего обусловлены геологическими особенностями подстилающих коренных пород.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В современных условиях формирование химического состава речных вод определяется комплексным воздействием природных и антропогенных факторов. Малые реки при отсутствии каких-либо прямых источников загрязнения более информативно отражают природные особенности формирования химического состава речной воды. Использование современного высокочувствительного масс-спектрометрического метода анализа воды с индуктивно связанной плазмой позволило определить содержания микроэлементов в реках Западного Забайкалья. Обобщение полученных данных микроэлементного состава рек Западного Забайкалья позволило выявить три группы микроэлементов, различающихся по характеру корреляции с основными гидрохимическими показателями воды рек. Первую группу элементов составляют В, Sr, Мо, Ва, Li, U, концентрации, которых коррелируют с содержаниями главных ионов и минерализацией. Вторая группа элементов Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Y, Zr, Pb, As проявляет обратную тенденцию. Их концентрации возрастают при уменьшения минерализации и коррелируют с содержаниями органических веществ. Третью группу составляют элементы Mn, Cr, Zn, Rb, Cd, Sn, концентрации которых обратно коррелируют с растворённым в воде кислородом. Концентрации этих элементов повышаются в периоды пониженного водного стока зимой и на участках реки с повышенным антропоген-

ным воздействием. Четвертую группу составляют редкоземельные элементы.

В Селенге и в главных притоках средние концентрации Be, Ti, Sr, Y, Zr, Мо и U превышают в 2 – 5 раза, Zn и Pb – в 7-13 раз показатели природного речного фона. Максимальные концентрации Fe, Mn, Cu, Zn, Al, Sr, Мо превышают российские нормативы для водоемов рыбохозяйственного назначения не более 4-6 ПДК в 50 случаях отбора проб.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проектов: Мин. науки и высшего образования IX.137.1.4. № гос. рег. АААА-А17-117021310076-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярмолюк В.В., Коваленко В.И., Сальникова Е.Б., Будников С.В., Ковач В.П., Котов А.Б., Пономарчук В.А. (2002) Тектономагматическая зональность, источники магматических пород и геодинамика раннемезозойской Монголо-Забайкальской области. *Геотектоника* 36(4), 42-63.
2. Хажеева З.И. Ресурсы и химический состав воды, взвешенных веществ и донных отложений рек бассейна р. Селенга.- Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2014. - 376 с.
3. Чебыкин Е.П., Сороковикова Л. М., Томберг И.В., Воднева Е.Н., Рассказов С.В., Ходжер Т.В., Грачев М.А. Современное состояние вод р. Селенги на территории России по главным компонентам и следовым элементам // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2012. Т. 20. С. 613-631.
4. Yuri Mun, Ick Hwan Ko, Luntan Janchivdorj, Bair Gomboev, Sang InKang, Chang-Hee Lee. Integrated water management. Model on the Selenge River basin. Status survey and investigation (Phase I).- Seoul: Korea Environment Institute, 2008.- 423 p.
5. Gaillardet, J.; Viers, J.; Dupre, B. Trace elements in River Waters. In: *Surface and Ground Water, Weathering and Soils*. Edited by J.I. Drever and K.K.Turikan. In: *Treatise on Geochemistry*, Berlin: Elsevier Ltd., 2003; 5, 225-272.

Роль системы вода – порода в процессах формирования состава питьевых вод Севастопольской городской агломерации

Хващевская А.А., Копылова Ю.Г., Сметанина И.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия, E-mail: unpc_voda@mail.ru

Новиков Д.А.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия, E-mail: NovikovDA@ipgg.sbras.ru

АННОТАЦИЯ: В 2018-2019 годах на территории Севастопольской городской агломерации были проведены полевые работы по изучению особенностей геохимии природных вод с целью оценки перспектив их использования для питьевого водоснабжения. Изученные воды преимущественно слабощелочные с pH от 7,52 до 8,39, характеризуются значительным геохимическим разнообразием по минерализации от ультрапресных 207,4 до солоноватых 1268,8 мг/дм³ и химическому составу. Применение коэффициентов (Ca/Na, Ca/Mg, Ca/Si, Mg/Si, Na/Si, Si/Na, rNa/rCl и SO₄/Cl) позволило впервые выделить однородные геохимические совокупности по процессам формирования состава питьевых вод. Наряду с ключевой ролью системы вода – порода на формирование их состава оказывают существенное влияние процессы континентального засоления и антропогенного загрязнения. Изученные воды находятся на начальных стадиях формирования химического состава с позиции геологической эволюции системы вода – порода. Состояние равновесия вод с карбонатными минералами достигается уже в маломинерализованных поверхностных водах и насыщенность ими природных вод повышается с увеличением времени взаимодействия с существенно-карбонатными и карбонатно-терригенными образованиями. Состав равновесных минералов в поверхностных водах представлен кальцитом и доломитом. В трещинно-жилльных водах и водах зоны региональной трещиноватости карбонатных и карбонатно-терригенных образований он значительно усложняется до насыщения доломитом, кальцитом, сидеритом, родохрозитом и магнезитом. Равновесие вод с сульфатными минералами прослеживается только в отдельных водопунктах (колодец южный пос Колхозное, источник Фонтан Варналы, источник Странный) и в водах с антропогенной нагрузкой (пос. Колхозное, Инкерманского и Орловского водозаборов).

The role of the water-rock system in the formation of drinking water composition of the Sevastopol city

Khvashchevskaya A.A., Kopylova Yu.G., Smetanina I.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, E-mail: unpc_voda@mail.ru

Novikov D.A.

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia, E-mail: NovikovDA@ipgg.sbras.ru

ABSTRACT: During 2018-2019, field work was carried out on the territory of the Sevastopol city agglomeration to study the geochemistry of natural waters in order to assess the prospects for their use for drinking water supply. The studied waters are predominantly slightly alkaline (pH from 7.52 to 8.39), characterized by significant geochemical diversity in mineralization (from ultra-fresh 207.4 to brackish 1268.8 mg/dm³) and chemical composition. The application of the coefficients (Ca/Na, Ca/Mg, Ca/Si, Mg/Si, Na/Si, Si/Na, rNa/rCl and SO₄/Cl) made it possible to identify homogeneous geochemical groups according to the processes of formation of the composition of drinking water. The formation of their composition is influenced not only by the water – rock system, but also by the processes of continental salinization and anthropogenic pollution. the formation of the chemical composition from the perspective of the geological evolution of the water-rock system is in the initial stages. The equilibrium state of waters with carbonate minerals is achieved already in low-mineralized surface waters and the saturation of natural waters increases with the time of interaction with carbonate and carbonate-terrigenous formations. The composition of equilibrium minerals varies from calcite and dolomite in surface waters to their saturation in fissure-vein waters. For the waters of the regional fracture zone of carbonate and carbonate-terrigenous formations, the composition of the equilibrium minerals is dolomite, calcite, siderite, rhodochrosite and magnesite. The equilibrium of waters with sulfate minerals can be traced only in some water points (the southern well in Kolkhoznoye, the Varnaly Fountain source, Stranny spring) and in waters with anthropogenic effect (Kolkhoznoye, Inkermansky and Orlovskii water intakes).

ВВЕДЕНИЕ

Проблема питьевого водоснабжения Крыма активно обсуждается научной общественностью, и все единодушно в том, что имеющаяся ин-

фраструктура нуждается в масштабной реконструкции и развитии. Действующие водохранилища с трудом справляются со снабжением населения чистой водой. Ресурсы Черноморчен-

ского водохранилища, снабжающего водой Севастополь и другие населенные пункты агломерации, в будущем может оказаться недостаточно. Среди многих вариантов обеспечения населения питьевой водой необходимого качества предлагалось использовать подземные воды, которыми богато южное побережье Крыма, где расположена область питания основных водоносных горизонтов, в том числе и родники подземных вод. В этой связи актуальными являются гидрогеохимические исследования состояния природных родников и подземных вод, как источников водоснабжения и оценки их качества с использованием современных аналитических методов анализа.

Методы и подходы к решению поставленных в настоящей работе задач были определены новыми теоретическими положениями, разработанными в Сибирской гидрогеохимической школе профессором С.Л. Шварцевым [10]. Воды, независимо от генезиса и состава, с момента попадания в осадочный бассейн вступают в сложнейшую цепь геохимических процессов в системе «вода – порода – газ – органическое вещество», которая носит четко выраженный равновесно-неравновесный характер [9].

До настоящего времени с гидрогеохимической точки зрения природные воды рассматриваемого региона являются все ещё слабо изученными [1-8, 11-12]. В этой связи сотрудниками ИНГТ СО РАН на территории Севастопольской городской агломерации (СГА) в 2018–2019 годах проведены полевые гидрогеохимические исследования состава подземных и поверхностных вод, положенные в основу настоящей публикации в связи с характеристикой их химического состава и перспектив использования для питьевого водоснабжения.

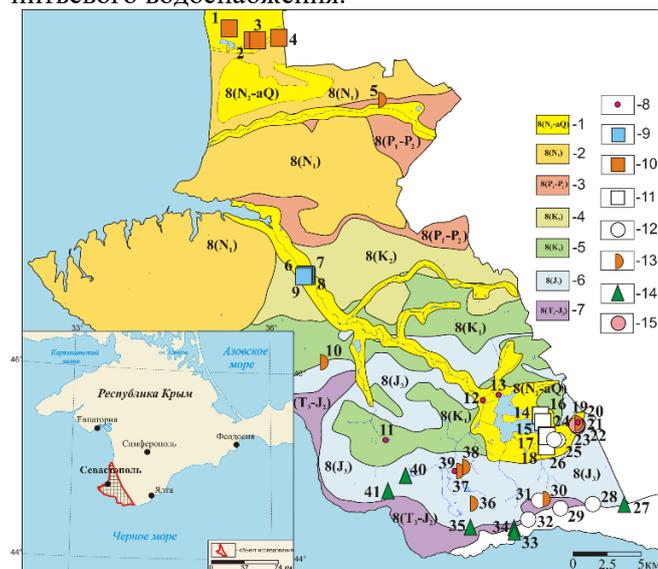


Рис.1. Местоположение изученных водопунктов (1-41) в пределах Севастопольской городской агломерации.

Водоносный комплекс (по [8]): 1 – плиоценовых и четвертичных отложений, 2 – миоценовых отложений, 3 – палеоцен-эоценовых отложений, 4 – верхнемеловых отложений, 5 – нижнемеловых отложений, 6 – верхнеюрских отложений, 7 – верхнетриасово-среднеюрских отложений; 8 – *Поверхностные воды (I группа)*: 13 – Чернореченское водохранилище, 12 – р. Черная рядом с мостом, 20 – озеро Узунжинское, с. Колхозное; 11 – озеро с. Гончарное; 39 – оз. Конюшня, с. Орлиное; 9 – *Аллювиальные воды палеоруслa р.Черной, Инкерманский водозабор (II группа)*: 8 – скв. №15; 9 – скв. №5; 7 – скв. №6; 6 – шахта № 2; 10 – *Воды зоны региональной трещиноватости карбонатно-терригенных образований среднемиоценового горизонта, Орловский водозабор (законсервирован) (III группа)*: 2 – скв. № 10; 1 – скв. №55-74; 3 – скв. №3; 4 – скв. №55-61, с. Вишневое; 11 – *Трещинно-карстовые воды карбонатных образований верхнеюрского горизонта, Родниковский водозабор (IV группа)*: 16 – скв. №103; 17 – скв. №53; 26 – скв. №55 (5760); 15 – скв. №5775; 14 – скв. №5776; 18 – скв. №5531; 12 – *Воды зоны региональной трещиноватости карбонатных образований верхнеюрского горизонта и в зоне их сочленения с карбонатно-терригенными образованиями триас-юрского горизонта) (V группа)*: 24 – источник Скельский, 28 – источник Мердвен Каясы 32 – источник Кильсе-Бурунум, 29 – источник Q 044, 31 – колодец Кую-Алан, 25 – колодец Фуска-Чокрак; 13 – *Воды зоны региональной трещиноватости карбонатно-терригенных образований триас-юрского горизонта (VI группа)*: 30 – Чертова лестница, 36 – родник Деспита, 37 – Фонтан Варналы, с. Гончарное, 38 – источник Кара-Агач, 10 – источник Св. Пантелеймона, с. Оборонное, 5 – скв. у часовни Св. Николая Чудотворца, 19 – колодец южный с. Колхозное; 14 – *Трещинно-жилые воды выщелачивания алюмосиликатов и окисления сульфидов (VII группа)*: 27 – минеральный источник Жабья радость, 34 – Санаторное верхний, 33 – Санаторное нижний, 40 – источник Странный 41 – колодец возле Ласпинской смотровой площадки, 35 – колодец у храма Воскресения Христова; 15 – *Воды зоны региональной трещиноватости преимущественно натриевых алюмосиликатов подверженные процессам континентального засоления с антропогенным влиянием, с. Колхозное (VIII группа)*: 23 – северный колодец, 22 – центральный колодец для питья, 21 – центральный колодец для душа

ГЕОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

Особенности состава вод, используемых для водообеспечения территории СГА, исследованы на примере поверхностных вод (р. Черная, Чернореченское водохранилище, озера) и подземных вод (каптированных и некаптированных родников, колодцев и водозаборных скважин Инкерманского, Орловского и Родниковского водозаборов). Всего на исследуемой территории в 2018-2019 гг. отобрано и проанализировано 52 пробы воды. Схема мест отбора проб представлена на рис. 1. Изучение химического состава рассмотренных потенциальных

объектов питьевых вод выполнено в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета, аккредитованной в национальной системе аккредитации «Росаккредитация» методами титриметрии, спектрофотометрии, потенциометрии, пламенно-эмиссионной спектрометрии (инж. Ракул. Л.А., Погуца А.С., Бублий Н.В., Чеботарева О.В.), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (инж. Куровская В.В.). Анализ проводился по аттестованным методикам, включенным в реестр нормативных документов РФ.

Изученные воды преимущественно слабощелочные с рН от 7,52 до 8,39, характеризуются значительным геохимическим разнообразием по минерализации от ультрапресных 207,4 до солоноватых 1268,8 мг/дм³ и химическому составу. Однако, большинство изученных вод характеризуется соленостью, не превышающей 1 г/дм³, что связано с их распространением в сильно закарстованных известняках верхнеюрского возраста. Анионный состав вод характеризуется доминированием гидрокарбонат иона, местами в водах присутствует сульфат-ион от 10 до 38 %-экв и хлорид-ион от 10 до 17 %-экв. В катионном составе вод, наряду с доминированием Са, отмечается высокая доля Na от 10 до 70 %-экв и магния от 10 до 54 %-экв.

Применение коэффициентов (Ca/Na, Ca/Mg, Ca/Si, Mg/Si, Na/Si, Si/Na, rNa/rCl и SO₄/Cl) позволило впервые выделить однородные геохимические совокупности по процессам формирования состава питьевых вод.

Состав поверхностных вод (I группа) характеризуется слабощелочной реакцией среды с рН=7,9 низкими концентрациями Si–0,69 мг/дм³ и малой минерализацией вод 257 мг/дм³, соизмеримыми (в пределах одного порядка отношениями Mg/Si и Na/Si) концентрациями Na и Mg при десятикратном преобладании концентраций Са. Воды Чернореченского водохранилища слабо щелочные с рН=8, ультрапресные с минерализацией 212 мг/дм³ HCO₃ – Са состава с 13 %-экв Mg. Сохранению качества водных ресурсов водохранилища способствуют благоприятные условия его расположения на меловых глинистых образованиях его ложа.

Воды аллювиальных отложений Инкерманского водозабора (II группа) слабощелочные с рН=7,7, пресные с минерализацией от 517 до 646 мг/дм³ при средних значениях 569 мг/дм³ и среднем содержанием Si 4,6 мг/дм³. По составу воды гидрокарбонатные (с 16 %-экв SO₄, 11 %-экв Cl и 4 %- экв NO₃) кальциевые (с 18 %-экв Na и до 15%-экв Mg). Состав вод аллювиальных образований характеризуется соизмеримыми отношениями Na/Si и Ca/Na. Концентра-

ции Са почти в 4 раза превышают концентрации Na и в 12 раз выше концентрации Mg, а концентрации Na почти в 2 раза выше Mg (Na/Si=4,23> Mg/Si=1,67).

Воды зоны региональной трещиноватости карбонатно-терригенных образований среднемиоценового горизонта (Орловский водозабор) (III группа) слабощелочные с рН 7,54, солоноватые с минерализацией 1158 мг/дм³, жесткие 11,3 мг-экв/л. По химическому составу – HCO₃-Cl (с 17%-экв SO₄ и 4%-экв NO₃) Na-Ca (с 17%-экв Mg), что обусловлено смешением вод с минерализованными водами сарматского горизонта. Геохимические коэффициенты Ca/Si, Mg/Si и Ca/Mg и Mg/Si характеризуются соизмеримыми значениями, обусловленными процессами гидролиза алюмосиликатов и близкими к единице значениями эквивалентного отношения rNa/rCl, что подтверждает возможность смешения вод.

Трещинно-карстовые воды карбонатных образований верхнеюрского горизонта Родниковского водозабора (IV группа) слабощелочные с рН 7,9, пресные с минерализацией 446 мг/дм³ и средним содержанием Si 2,29 мг/дм³, по составу HCO₃ – Са. В водах скважин 103 и 53 увеличиваются концентрации Mg до 13%-экв и NO₃ – до 3%-экв. В пресных водах Родниковского водозабора отношения между компонентами характеризуются соизмеримыми (около двух) низкими значениями (Na/Si=1,87) Na и (Mg/Si =2,23) Mg. Вместе с тем, отмечается более чем двадцатикратное превышение содержаний Са над Na и почти 20-ти кратным его превышением над Mg. Это показывает особенность формирования состава вод при взаимодействии их с существенно карбонатными породами.

В водах зоны региональной трещиноватости карбонатных образований верхнеюрского горизонта и в зоне их сочленения с карбонатно-терригенными образованиями триас-юрского горизонта (V группа) сохраняются щелочная реакция среды рН 7,88, минерализация в среднем 429 мг/дм³ и содержание Si 3,12 мг/дм³, HCO₃ – Са состав с 16%-экв Mg и до 13%-экв SO₄, соизмеримые невысокие значения Mg/Si, Na/Si и более десятикратное превышение отношения Ca/Mg. Необходимо отметить подверженность этих вод процессам испарительного концентрирования, что сопровождается пропорциональным увеличением концентраций SO₄ и Cl, особенно в колодцах Q 44, Кую-Алан и Фуска-Чокрак. Вместе с этим несколько увеличиваются концентрации Na и Mg.

Воды зоны региональной трещиноватости карбонатно-терригенных образований триас-юрского горизонта (VI группа) слабощелочные с рН = 7,64, собственно пресные с минерализацией 668 мг/дм³ и содержанием Si 5,87 мг/дм³.

Эти воды подвержены процессам континентального засоления, что отражается в пропорциональном поступлении в воды SO_4 и Cl и сопровождается увеличением концентраций Na и Mg . В условиях испарительного концентрирования химических элементов в водах наблюдается превышение концентраций Na над Mg , десятикратное превышение Ca над Mg и восьмикратное над Na . По химическому составу воды HCO_3 с присутствием Cl до 15 %-экв и SO_4 до 13% -экв (в источниках Чертова лестница, фонтан Варналы) преимущественно Ca с присутствием Mg до 15 %-экв и Na до 12 %-экв. Наибольшее поступление Mg до 24 %-экв отмечено в источнике Св. Пантелеймона, где они Mg - Ca , а Na (до 71 %-экв) в водах скважины у часовни Св. Николая Чудотворца. Воды характеризуются повышенными значениями Na/Si отношения, повышенными содержаниями Si , уменьшением Mg/Si отношения и, соответственно, значений Ca/Na отношения. Длительное взаимодействие этой системы приводит к увеличению Na в водах и формированию содовых вод скважины у часовни Св. Николая Чудотворца с $\text{pH} = 8,33$ и содержанием $\text{Si} = 7,83$ мг/дм³.

В трещинно-жильных водах выщелачивания алюмосиликатов и окисления сульфидов (VII группа) в условиях длительного взаимодействия системы вода – порода и возможного смешения с морскими водами происходит обогащение Cl , Na и Mg и Si . При этом формируются слабощелочные с $\text{pH} 7,93$ собственно пресные воды с минерализацией 729 мг/дм³ и содержанием $\text{Si} 6,34$ мг/дм³, разнообразного химического состава от HCO_3 с 14% Cl , Mg - Ca до 18 %-экв Na . Концентрации Cl при этом в среднем составляют 36,6 мг/дм³, SO_4 – 9,8 мг/дм³, Na – 31,8 мг/дм³ и Mg – 25 мг/дм³. Наиболее ярко эти процессы проявляются на примере родника Жабья радость, что сопровождается увеличением Na , Mg и Cl и уменьшением отношения SO_4/Cl при $\text{pH} 7,35$ и минерализации 865 мг/дм³ и содержания $\text{Si} 6,52$ мг/дм³ появлением HCO_3 Mg - Ca вод с 18%-экв Na . Воды находятся в состоянии равновесия с каолинитом, насыщены доломитом, кальцитом иногда сидеритом и родохрозитом.

Взаимодействие трещинно-жильных вод и алюмосиликатов с вкраплениями сульфидов характеризуется повышением значений SO_4/Cl и увеличением концентраций Mg и Na . В условиях слабощелочных вод происходит осаждение карбоната кальция, что показывает уменьшение концентраций Ca и значений Ca/Na и Ca/Mg . Это можно проследить на примере колодца возле храма Воскресения Христова в щелочных водах при $\text{pH} = 8,39$ и минерализации

1040 мг/дм³. С увеличением минерализации вод происходит изменение химического состава вод от $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$ Ca в источнике Странном до $\text{Cl-HCO}_3\text{-SO}_4$ Na-Ca в колодце возле Ласпинской смотровой площадки и $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$ Na-Mg состава с 7 %-экв K в колодце храма Воскресения Христова. Сложный анионный состав этих вод может быть связан с влиянием как природных, так и антропогенных факторов обогащения вод.

Антропогенное влияние на воды зоны региональной трещиноватости карбонатно-терригенных образований селитебных районов можно проследить на примере с. Колхозного (VIII группа). При высокой антропогенной нагрузке на подземные воды колодцев центральных («для питья» и «для душа»), наблюдается снижение pH , увеличение концентраций Na до мг/дм³, Cl до 197, SO_4 до 111 мг/дм³, NO_3 до 180 мг/дм³ повышается общая жесткость до 11,4 мг-экв/л, что определяет появление соленоватых вод с общей минерализации до 1269 мг/дм³. Изменяются химические типы вод от фоновых HCO_3 Ca в колодце южном до $\text{NO}_3\text{-HCO}_3\text{-Cl}$ Na-Mg-Ca в колодце центральном для душа. Как выше это отмечалось в фонтане Варналы, благодаря дополнительному поступлению компонентов, в частности - бария и сульфат-иона в воды.

РАВНОВЕСИЕ ВОД С ВМЕЩАЮЩИМИ ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Выделенные геохимические разновидности вод находятся на начальных стадиях формирования химического состава с позиции геологической эволюции системы вода – порода.

Преимущественно карбонатный состав водовмещающих пород определяет главенствующую роль процессов растворения хемогенных образований и прежде всего карбонатов в обогащении вод химическими элементами и формировании их химического состава. Состояние равновесия вод с карбонатными минералами достигается уже в маломинерализованных поверхностных водах и насыщенность ими природных вод повышается с увеличением времени взаимодействия с существенно-карбонатными и карбонатно-терригенными образованиями. Состав равновесных минералов усложняется от кальцита и доломита в поверхностных водах до их насыщенности в трещинно-жильных водах и водах зоны региональной трещиноватости карбонатных и карбонатно-терригенных образований доломитом, кальцитом, сидеритом, родохрозитом и магнетитом (рис. 2). Равновесие вод с сульфатными минералами прослеживается только в отдельных водопунктах (колодец южный, с. Колхозное,

источник Фонтан Варналы, источник Странный) и в водах с антропогенной нагрузкой (с. Колхозное, Орловского и Инкерманского водозаборов).

Для системы вода-алюмосиликаты в поверхностных водах характерно состояние равновесия с гиббситом. С каолинитом равновесны воды озера Конюшня с $pH=7,56$, минерализацией 756 мг/дм^3 и содержанием $Si = 4 \text{ мг/дм}^3$. В трещинно-карстовых водах Родниковского водозабора, а также в водах зоны региональной трещиноватости карбонатных образований и в зоне сочленения карбонатно-терригенных и карбонатных образований с содержанием Si от $1,5$ до $3,7 \text{ мг/дм}^3$ наблюдается равновесие вод с каолинитом.

С увеличением времени взаимодействия вод с карбонатно-терригенными образованиями происходит их насыщение каолинитом, Са- и Mg-монтмориллонитами при среднем содержании $Si = 5,88 \text{ мг/дм}^3$ и минерализации 675 мг/дм^3 . Трещинно-жильные воды терригенно-карбонатных образований находятся на стадии насыщения каолинитом, Са- и Mg-монтмориллонитами и в состоянии равновесия с кальцитом, доломитом и сидеритом. Более высокая стадия эволюционного развития и формирования состава вод с достижением равновесия с сульфатами отмечается редко в родниках Странный и Ласпинский и в подземных водах селитебных районов (с. Колхозное), где достигается равновесие с баритом.

На Инкерманском и Орловском водозаборах, отличающихся повышенной минерализацией вод и средним содержанием Si $5,29 \text{ мг/дм}^3$ наряду с насыщенностью вод каолинитом, Са- и Mg-монтмориллонитами, равновесием вод с карбонатами достигается состояние равновесия и насыщенности вод по отношению к бариту. Этому обстоятельству наряду с природными процессами способствуют и антропогенные факторы, в частности за счет высоких концентраций сульфат-иона и бария в водах селитебных районов.

Наибольшая степень насыщения вод вторичными минералами выявлена в водах колодца у храма Воскресения Христова и скважины часовни Св. Николая Чудотворца: каолинитом, Са-, Mg- и Na-монтмориллонитами и кальцитом при взаимодействии вод с алюмосиликатами, а также с доломитом, кальцитом, сидеритом, родохрозитом, стронцианитом и магнезитом при взаимодействии вод с карбонатными образованиями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные как потенциальные источники водоснабжения природные воды подвержены

процессам испарительного концентрирования и распространены в породах преимущественно карбонатного состава. В этой связи определяющим процессом формирования состава вод Севастопольской городской агломерации является взаимодействие их с карбонатными образованиями. Благодаря щелочным условиям геохимической среды достигается состояние равновесия природных вод с кальцитом, доломитом, сидеритом, родохрозитом, иногда стронцианитом, магнезитом и баритом.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ и города Севастополь в рамках гранта № 18-45-920032 р_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Амеличев Г.Н. Скельская пещера: состояние изученности, проблемы охраны и использования // Спелеология и карстология – № 1. – 2008. – С. 94-99.
- 2 Артеменко В.М., Ильин Ю.П., Кучеренко В.С., Рябинин А.И., Боброва С.А., Гуцалюк А.Н., Мальченко Ю.А., Салтыкова Л.В. Гидрохимический режим и микроэлементный состав вод Чернореченского водохранилища в 1991-2004 гг. // Экологічна безпека прибережної та шельфової зон та комплексне використання ресурсів шельфу: Зб. наук. пр. – № 12. – 2005. – С. 129-149.
- 3 Дублянский Ю.В., Климчук А.Б., Амеличев Г.Н., Токарев С.В., Шпётль К. Изотопный состав атмосферных осадков и карстовых источников северо-западного склона Крымских гор // Спелеология и карстология – №9. – 2012. – С. 14-21.
- 4 Миньковская Р.Я., Ингеров А.В. Гидрохимическая характеристика рек севастопольского региона // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря – № 22. – 2010. – С. 265-281.
- 5 Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. Особенности гидрогеологии верхнеюрских отложений юго-западных районов Крымского полуострова // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. География. Геология – Т. 4 (70). – № 4. – 2018. – С. 268-288.
- 6 Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф., Юрчик И.И., Сухорукова А.Ф. Особенности гидрогеохимии эксплуатируемых водоносных горизонтов Севастопольской городской агломерации // Интерэкспо Гео-Сибирь – Т. 2. – 2018. – С. 81-91
- 7 Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. Оценка качества подземных вод верхнеюрских отложений юго-западных районов Крымского полуострова для целей питьевого и сельскохозяйственного водоснабжения // Экология и промышленность России – Т. 23. – № 4. – 2019. – С. 52-57.
- 8 Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. Новый взгляд на гидрогеологические условия города федерального значения Севастополь // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов – Т. 330. – № 8. – 2019. – С. 105-122.
- 9 Шварцев С.Л. Взаимодействие воды с алюмосиликатными горными породами. Обзор // Геология и геофизика – № 12. – 1991. – С.16-50.

10 Шварцев С.Л. Прогрессивно самоорганизующиеся абиогенные диссипативные структуры в геологической истории Земли // Литосфера – № 1. – 2007. – С. 65-89.

11 Nichkova L.A., Novikov D.A., Chernykh A.V., Dultsev F.F., Sigora G.A., Khomenko T. Yu. Geochemistry of natural waters of the Baydar valley (Crimean

Peninsula) // E3S Web of Conferences – v. 98. – 2019. – № 01036.

12 Novikov D.A., Nichkova L.A., Chernykh A.V., Dultsev F.F., Pyryaev A.N., Sigora G.A., Khomenko T. Yu. Distribution of the stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, δD и $\delta^{13}\text{C}$) in natural waters of the Baydar valley (Crimean Peninsula) // E3S Web of Conferences – v. 98. – 2019. – № 01038.

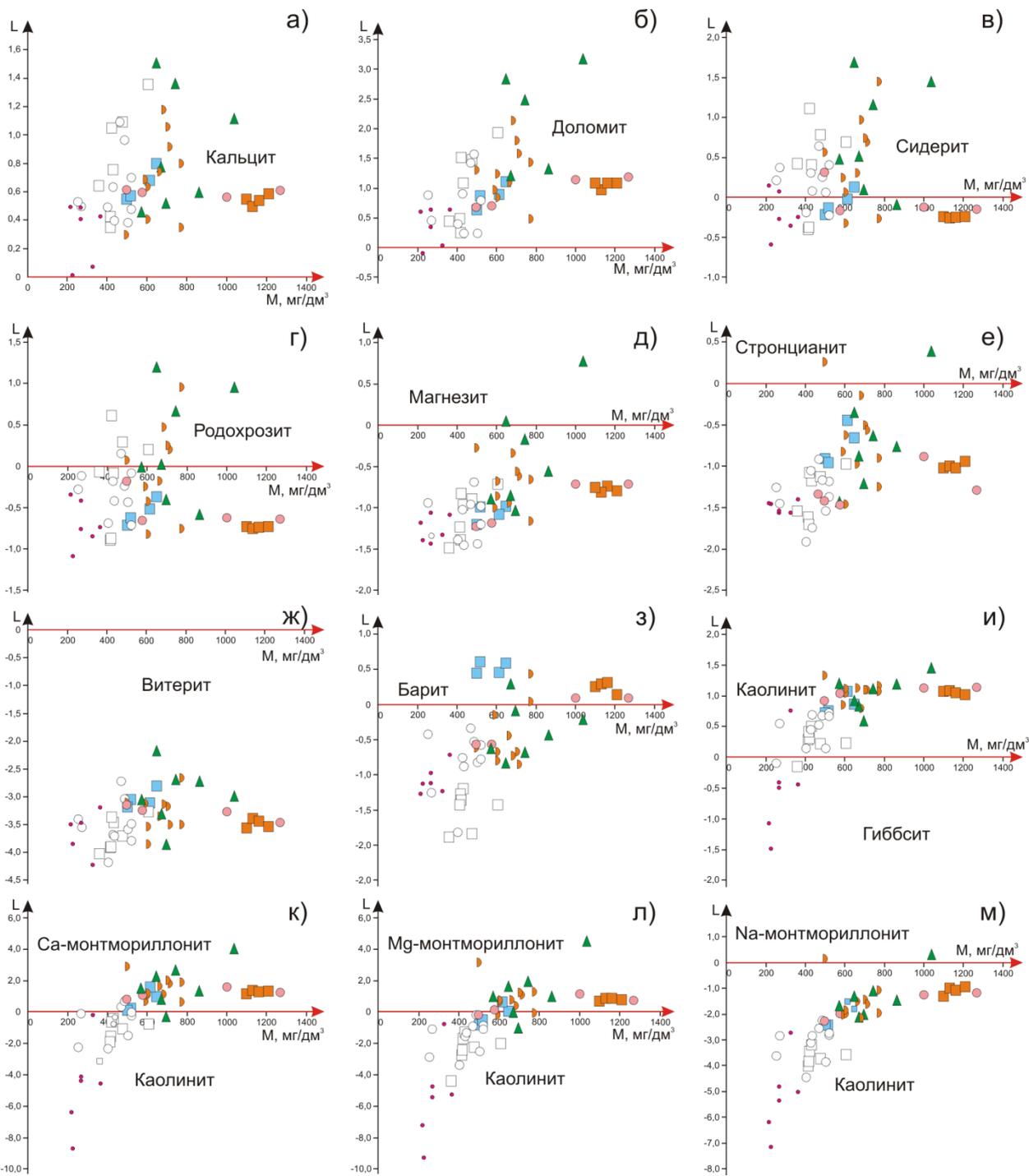


Рис. 2. Расчетная степень насыщения (L) питьевых вод Севастопольской городской агломерации карбонатными (а-з) и алюмосиликатными минералами (и-м) при стандартных условиях. Условные обозначения см. рис. 1

5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА В ТЕХНОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

DOI.10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-197-200

О характере выщелачивания мышьяка из отходов горного производства

Бачурин Б.А.

*Горный институт Уральского отделения Российской академии наук - филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия,
E-mail: bba@mi-perm.ru*

АННОТАЦИЯ: Проведены исследования содержания и форм нахождения мышьяка в отходах медноперерабатывающих предприятий и оценка возможности их использования в качестве компонента закладочной смеси на подземном руднике. Исследованы масштабы выщелачивания мышьяка из закладочной смеси при контакте с водой в течение 28, 90, 120 и 150 суток. Установлено, что вводимый в состав закладочных смесей мышьяксодержащий кек метастабилен и со временем разлагается, выделяя растворимый мышьяк в сверхнормативных концентрациях. Для обеспечения стабильности мышьяксодержащих соединений необходимо вводить в закладочные смеси дополнительные добавки, переводящих мышьяк в более устойчивые формы.

On the nature of leaching of arsenic from mining waste

Bachurin B.A.

Mining Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Perm, Russia)

ABSTRACT: The content and forms of arsenic in the waste from copper processing enterprises were studied and the possibility of their use as a component of the filling mixture in an underground mine was assessed. The scale of leaching of arsenic from the filling mixture in contact with water for 28, 90, 120 and 150 days was studied. It was established that the arsenic-containing waste introduced into the composition of the filling mixtures is metastable and decomposes over time, releasing soluble arsenic in superfluous concentrations. To ensure the stability of arsenic-containing compounds, it is necessary to introduce additional additives into the filling mixtures that convert arsenic to more stable forms.

ВВЕДЕНИЕ

Мышьяк является сопутствующим компонентом многих видов руд, что приводит к его накоплению в образующих отходах обогащения и переработки [2, 3]. Высокая токсичность данного элемента обусловила повышенное внимание к мышьяксодержащим отходам: исследуются формы его нахождения в различных техногенных образованиях, устойчивость его соединений и их миграционная способность, особенности трансформации под воздействием внешних факторов. Установлено, что большинство арсенатов и гидроксиларсенатов метастабильны при атмосферных условиях и со временем разлагаются, выделяя растворимый мышьяк [4]. В связи с этим, особое внимание направлено на разработку технологий снижения вымывания мышьяка из твердых отходов с целью сокращения его поступления в гидросферу до экологически приемлемого уровня.

В качестве одного из направлений утилизации данного вида отходов предложено введению арсенидных соединений в бетон, что приводит, по мнению ряда исследователей, к их связыванию с образованием арсената кальция [2]. Однако, полученные результаты оказались неоднозначны. Установлено, что вводимые арсена-

ты не образуют в бетоне каких-либо соединений, что при определенных условиях может обусловить диффузию мышьяка в окружающую среду. Вымыванию мышьяка из бетона может способствовать также механизм углекислотной коррозии цементного камня [2]. Установлено, что с увеличением длительности хранения отходов угроза заражения окружающей среды резко возрастает, т.е. любое складирование или захоронение мышьяксодержащих отходов носит временный характер и представляет потенциальную экологическую опасность. Признано лишь, что мышьяксодержащие бетоны достаточно надежно можно использовать при закладке подземных горных выработок, что позволяет изолировать их от окружающей среды [2]. Настоящие исследования были направлены на оценку надежности данного способа утилизации мышьяксодержащих соединений.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

С целью оценки эффективности данного направления утилизации отходов произведено исследование добавок мышьяксодержащих кеков ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (СУМЗ) и ООО «Медногорский медносерный комбинат» (ММСК) в закладочный ма-

териал подземных выработок Гайского ГОКа. По данным электронной микроскопии пробы кека состоят из землистых агрегатов горчично-желтого цвета размером 0,1–0,5 мм, по составу отвечающих сульфиду мышьяка, с включениями сульфида свинца (галенит). Зафиксированы новообразованные кристаллы мышьяка (оксида мышьяка) размером около 0,05 мм.

Определение содержания мышьяка в исследуемых пробах производилось методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Кроме того, атомно-абсорбционным методом на спектрометре Квант-АФА-а определялось содержание сопутствующих тяжелых металлов (ТМ) – Cu, Pb, Ni, Zn, Cd. По стандартным методикам определялось содержание кислоторастворимых и водорастворимых форм данных микроэлементов (МЭ), что позволяет дать оценку максимального содержания их потенциально-подвижных форм и миграционной активности в ионной форме, т.е. может использоваться для оценки возможных масштабов загрязнения водной среды.

Результаты анализа свидетельствуют, что содержание кислоторастворимых форм мышьяка в кеке составляет 15429-19166 мг/кг, водорастворимых форм – 115-132 мг/кг, т.е. основная его часть малорастворима в водной среде. Это подтверждается анализом водных вытяжек кека, содержание мышьяка в которых колеблется в пределах 136-166 мг/дм³.

В состав стандартных закладочных смесей, используемых на Гайском руднике, входят хвосты обогащения (1400 кг/м³ смеси) и доменный граншлак (360 кг/м³ смеси). Добавка цемента регламентируется требуемой прочностью закладочной смеси: для 3,0 МПа – 30 кг/м³ смеси. Для изучения поведения мышьяка в закладочные смеси добавлен 1% кека (пробы ММСК-1, СУМЗ-1). В качестве фоновых рассматривались закладочные смеси без добавления кека (проба Фон 1). Аналогичные закладочные смеси сформированы при содержании цемента 40 кг/м³ (ММСК-2, СУМЗ-2, Фон 2), регламентируемом для прочности 5,0 МПа. По данным электронной микроскопии минеральный состав закладочной смеси с добавлением кека характеризуется следующими параметрами: нерудные частицы (цемент, кварц, барит) – 70 %; пирит, нередко с примесью мышьяка (до 1 мас. %) – 30 %; в единичных знаках наблюдаются сульфиды цинка (сфалерит) и свинца (галенит), а также землистые агрегаты сложного состава (сульфид свинца, мышьяка, цинка, кадмия, меди, сурьмы и др.), схожие по структуре с частицами кека. Установлено, что вводимые в закладочную смесь частицы кека представляют собой механические взвеси в ее массе, и лишь в незначи-

тельном количестве могут образовывать прочносвязанные соединения с другими компонентами.

Результаты исследования содержания мышьяка и ТМ в фоновых и сформированных закладочных смесях приведено в таблице 1.

Как видно из таблицы, добавление в закладочные смеси 1% кека привело к увеличению содержания в них кислоторастворимых форм мышьяка в 3,9-5,3 раза, водорастворимых форм – в 17,4-33,8 раза. Из тяжелых металлов отмечено незначительное повышение содержания в составе закладочных смесей свинца (в 1,2-3,7 раза) и никеля (в 1,5-3,2 раза), причем концентрации их водорастворимых форм находится на уровне следов, что свидетельствует о включении их соединений в минеральную матрицу смеси.

Для изучения характера выщелачивания мышьяка и ТМ проводилось лабораторное моделирование поведения систем «закладочный материал – вода» (последовательное 4-х кратное растворение в дистиллированной воде). Данное моделирование проводилось в статическом режиме (соотношение проба – дистиллированная вода 1 : 5) при периодическом перемешивании, естественной pH среды и температуре 25 °С. Изучение последовательных водных вытяжек проводилось параллельно для монолитных и раздробленных образцов закладочной смеси после 28, 90, 120 и 150 суток контакта с водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты лабораторного моделирования показали, что при контакте воды с закладочной смесью с кеком в течение 28 суток содержание мышьяка в водных вытяжках из монолитных образцов достигло 13,7-30,5 мг/дм³, что в 41-132 раза превышает масштабы его поступления в водную среду из фоновых проб. Близкие масштабы поступления мышьяка в водную вытяжку отмечены для раздробленных образцов – 13,9-23,7 мг/дм³ (в 69-88 раза выше, чем из фоновых проб). Увеличение времени контакта воды до 90 суток сопровождается значительным снижением поступления мышьяка в водную фазу: его содержание в водных вытяжках из монолитных образцов колеблется в пределах 0,199-0,995 мг/дм³, из раздробленных – 0,502-1,536 мг/дм³, причем максимальные значения характерны для образцов с пониженным содержанием цемента (30 кг/м³). Данные показатели превышают масштабы выщелачивания мышьяка из фоновых образцов в 5-23 раза.

Полученные результаты позволяют предполагать, что на начальном этапе взаимодействия закладочного материала с водой основным источником поступления мышьяка является мел-

кодисперсная (пылеобразная) фаза, для которой отсутствует прочная связь с минеральной основой закладочной смеси [1]. Растворение данной фазы привело к повышению значений рН водных вытяжек до 8,75-11,48, при которых фазовый состав цементного камня относительно стабилен, что обусловило снижение поступления мышьяка в водную среду (рис. 1). Не исключено, что этому способствовало и образование гидратированных окисей железа (а возможно и других металлов - цинка, свинца), которые покрывают поверхности гранул кека.

Выщелачивание из закладочной смеси тяжелых металлов практически не фиксируется, что обусловлено, по всей вероятности, вхождением их соединений в минеральную матрицу закладочной смеси, обусловившее низкое содержание водорастворимых форм.

Дальнейшее увеличение времени контакта закладочного материала с водой (120-150 сут).

приводит к повышению масштабов выщелачивания мышьяка: его содержание в водных вытяжках из монолитных образцов достигает 0,490-2,21 мг/дм³, из раздробленных – 2,47-9,60 мг/дм³ (максимальные значения характерны для образцов с пониженным содержанием цемента). Это свидетельствует, что длительное взаимодействие закладочной смеси с водой сопровождается химическим преобразованием мышьяксодержащих соединений кека, приводящим к повышению доли водорастворимых форм, причем более активно данный процесс происходит в раздробленных образцах с пониженным содержанием цемента. Существенную роль играет также формируемая рН водных растворов (11,03-11,48): отмечено, что в щелочной среде растворимость сульфидов мышьяка при длительном контакте возрастает [5].

Таблица 1. Содержание МЭ в закладочных смесях

| Проба | Содержание, мг/кг | | | | | |
|--------|-------------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| | As | Cu | Pb | Ni | Zn | Cd |
| Фон 1 | 783,0 | 0,773 | 0,067 | 0,006 | 0,915 | 0,003 |
| | 0,93 | 0,0003 | не обн. | не обн. | не обн. | 0,06 |
| ММСК 1 | 3590,0 | 0,932 | 0,225 | 0,015 | 1,157 | 0,024 |
| | 5,63 | 0,0015 | не обн. | не обн. | не обн. | 0,0001 |
| СУМЗ 1 | 3197,0 | 0,815 | 0,081 | 0,019 | 0,848 | 0,004 |
| | 16,22 | 0,003 | 0,0002 | не обн. | не обн. | не обн. |

Формы МЭ: в числителе – кислоторастворимые, в знаменателе – водорастворимые

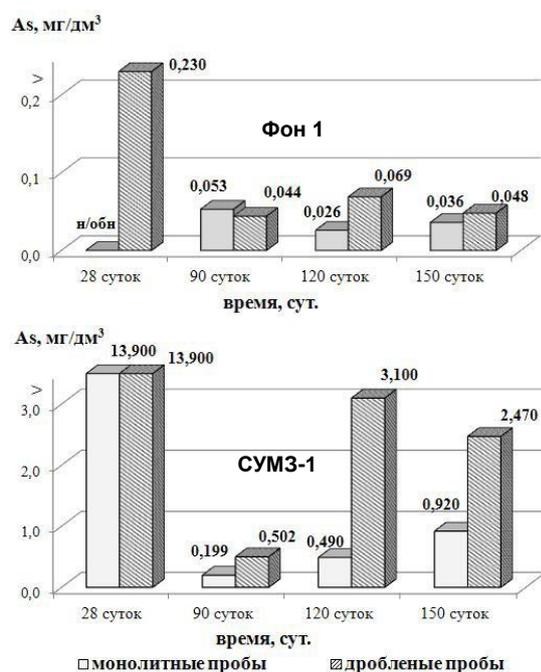


Рис. 1. Характер выщелачивания As из закладочных смесей

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют, что закладочный материал с добавлением мышьяксодержащих кеков не является стабильным и разрушается при длительном взаимодействии с водной средой. Этому способствует то, что вводимые в закладочную смесь частицы кека в большинстве своем не образуют каких-либо соединений, а представляют механические взвеси в образующейся массе.

Как показывает анализ опыта работ [2, 3], снижение масштабов выщелачивания мышьяка из бетонных смесей может быть достигнуто введением в их состав различных добавок (соли трехвалентного железа, сульфид аммония, фосфаты и др.), переводящих мышьяк в относительно стабильные соединения (скородит, ферригидрит). Возможно также введение в состав смесей различных стабилизирующих добавок (нефтеуглеродные и другие органические жидкости), основным назначением которых является гидроизоляция мышьяксодержащих частиц. Для оценки эффективности данных мероприятий необходимо проведение дополнительных исследований по разработке наиболее оптимальных рецептур закладочных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бачурин Б.А. Геохимические аспекты утилизации мышьяксодержащих отходов // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского: сб. науч. ст. Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – Пермь, 2019. – Вып. 22. – С. 363-369
2. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. – Новосибирск: Сиб. универ. изд-во. – 2004. – 387 с.
3. Путилина В.С., Галицкая И. В., Юганова Т. И. Поведение мышьяка в почвах, горных породах и

- подземных водах. Трансформация, адсорбция / десорбция, миграция. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2011. – 249 с. – (Сер. Экология. Вып. 97).
4. Твидвелл Л.Дж., Плессас К.О., Комба П.Г., Данке Д.Р. Удаление мышьяка из сточных вод и стабилизация мышьяксодержащих твердых отходов // Цветные металлы. – 1996. № 9. – С. 27-31.
5. Smedley P.L., Kinniburgh D.C. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters // Applied Geochemistry. – 2002. – V .17. – P. 517–568.

Гидрохимические и газовые аномалии на сульфидном хвостохранилище (Салаир, Кемеровская область)

Бортникова С.Б., Юркевич Н.В., Еделев А.В., Саева О.П., Грахова С.П., Карин Ю.Г.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия, e-mail: BortnikovaSB@ipgg.sbras.ru

АННОТАЦИЯ: В статье приведены результаты исследования вертикальной зональности старого хвостохранилища Салаирского ГОКа – Талмовских Песков, вмещающего отходы цианирования и флотации барит-полиметаллических руд. Распределение общих концентраций элементов по вертикали определяется неоднородностью складированного материала отходов. На примере двух разрезов до глубины 1.2 м определено, что влажность вещества возрастает с глубиной, а температура, значения pH паст и водных вытяжек снижаются. С глубиной закономерно возрастает количество водорастворимых форм металлов за счет преобразования сульфидов в кислых условиях, а также вследствие поступления из верхних горизонтов. Газогенерация сероуглерода CS_2 и диметилсульфида $(CH_3)_2S$, напротив, возрастает к верхним слоям хвостохранилища, что, всего скорее, связано с активным функционированием биоты в верхних прогреваемых слоях с нейтральной реакцией среды. В результате активных взаимодействий вещества отходов с водой и газами в реке Малой Талмовой, в русле которой расположено хвостохранилище, формируются контрастные гидрохимические аномалии с высокими концентрациями металлов.

Hydrochemical and gaseous anomalies on sulfide tailings (Salair, Kemerovo region)

Bortnikova S.B., Yurkevich N.V., Edelev A.V., Saeva O.P., Grahova S.P., Karin Yu.G.

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia, e-mail: BortnikovaSB@ipgg.sbras.ru

ABSTRACT: The article presents the results of a study of the vertical zoning of the old tailings of the Salair GOK - Talmovskiy Sands, containing cyanidation and flotation waste of barite-polymetallic ores. The vertical distribution of the total element concentrations is determined by the heterogeneity of the stored tailings material. Using the example of two cross sections to a depth of 1.2 m, it was determined that the humidity of the substance increases with depth, and the temperature, pH pastes and aqueous extracts decrease. With depth, the amount of water-soluble species of metals increases due to the transformation of sulfides in acidic conditions, as well as due to the inflow from the upper horizons. The gas generation of carbon disulfide CS_2 and dimethyl sulfide $(CH_3)_2S$, on the contrary, increases towards the upper layers of the tailings, which is most likely due to the active functioning of biota in the upper heated layers with a neutral reaction of the medium. As a result of active tailings-water-gas interactions, contrasting hydrochemical anomalies with high metal concentrations are formed in the Malaya Talmovaya River, in the channel of which the tailing dump is located.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема складированных сульфидных отходов, их трансформации под действием окислительных факторов, миграции токсичных компонентов в окружающую среду исследуется и обсуждается широко [8; 6; 9]. Разрушение сульфидных минералов приводит к растворению вещества, формированию кислых потоков с высокими концентрациями металлов и металлоидов [3; 5; 1]. Кроме того, из сульфидсодержащих отходов выделяется целый спектр азот-, серо- и селенсодержащих газов, в том числе и органического происхождения, а также под воздействием микробиологических процессов, в том числе и метилирования [2; 4; 10]. В результате вещество отходов находится в постоянном взаимодействии со специфическим флюидом, характеризующемся широким диапазоном физико-химических параметров, концентраций макро- и микроэлементов в зависимости от условий формирования и состава вмещающей среды.

Целями данной работы были: 1) определение вертикальной зональности хвостохранилища, образованного 80-90 лет назад в русле р. Малая Талмовая; 2) выявление закономерностей концентрирования подвижных форм элементов по разрезу; 3) оценка уровня образования газов сероуглерода и диметилсульфида в разных горизонтах хвостохранилища; 4) установление гидрохимических аномалий в р. Малая Талмовая в результате миграции потенциально токсичных элементов с водными потоками из хвостохранилища.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ

Объектом исследования было первое хвостохранилище Салаирского ГОКа. Отходы цианирования и флотации верхних, наиболее богатых частей рудных тел, складировались в русло р. Малая Талмовая.

В течение полевых работ были выкопаны несколько шурфов на хвостохранилище и опробованы все визуально различающиеся слои. На месте измерялись температура вещества элект-

тронным термометром Termex ЛТ-300-Т и концентрации газов (сероуглерода и диметилсульфида) мобильным газоанализатором ГАНК-4. По линии каждого шурфа были построены профили микроэлектротомографии для выявления геоэлектрической зональности и сопоставления её с геохимическими параметрами. Измерения проводились многоэлектродной установкой Скала-48, расстояние между электродами - 30 см, длина профиля – 14.1 м. Последовательность подключения электродов соответствовала симметричной установке Шлюмберже. Решение обратной задачи электроразведки выполнялось с помощью программы Res2DInv [7], при этом применялся робастный способ инверсии. В результате двумерной инверсии строились модели геоэлектрических разрезов.

В лабораторных условиях были приготовлены пасты (твердое/вода = 2/1) и водные вытяжки (твердое/вода = 1/10). В пастах измерялись значения pH и электропроводности. В водных вытяжках были определены концентрации основных ионов методом ионной хроматографии и микроэлементов методом ИСП-МС.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В вертикальном строении хвостохранилища проявилась большая неоднородность как в составе вещества, так и в физико-химических характеристиках. Общей для всех разрезов закономерностью является увеличение влажности вещества, кислотности среды, электропроводности (с некоторыми колебаниями) с глубиной (рис. 1).

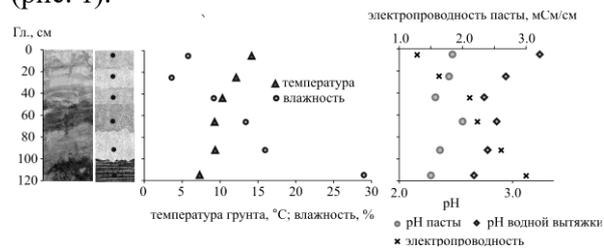


Рис. 1. Изменение параметров вещества хвостохранилища с глубиной (шурф № 1)

Температура и концентрации газов закономерно снижаются к нижним горизонтам. Наиболее интенсивное газообразование идет на глубине 20-30 см от поверхности, в то время как накопление растворимых форм элементов происходит в нижних частях разреза, причем вне зависимости от их валового содержания (рис. 2).

В геоэлектрической зональности вещества наиболее низкое удельное электрическое сопротивление (УЭС) обнаруживается в нижних горизонтах, распространяется до глубины зондирования - 3 м и продолжается ниже (рис. 3). Это означает, что кислые растворы с высокими концентрациями растворенных форм элементов распространяются в грунтовые воды, где они

могут мигрировать в разных направлениях в зависимости от гидрологического режима территории. Вместе с тем, газовые аномалии в приземном слое воздуха определяются взаимодействиями в верхних частях разреза. Основным фактором, влияющим на интенсивность газообразования, является температура среды, в которой функционируют бактериальные сообщества – продуценты обсуждаемых газов.

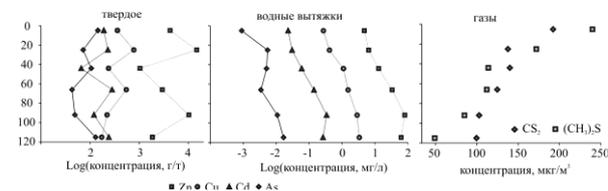


Рис. 2. Распределение общих концентраций металлов, их подвижных форм и некоторых газов по вертикали (шурф № 1)

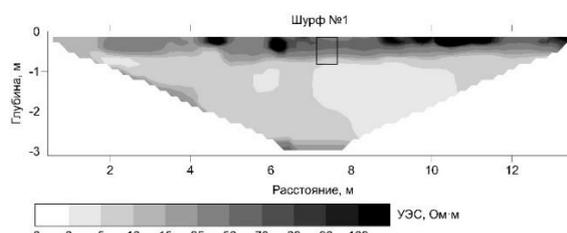


Рис. 3. Геоэлектрическая зональность вещества по линии шурфа № 1

На втором разрезе (шурф № 4) выявилась ещё более контрастное проявление процессов перераспределения вещества и кислотообразования. В верхних слоях разреза, представленными мелкозернистым веществом отходов, значения pH паст и водных вытяжек находились в нейтральной-слабощелочной области, но резко снизились в нижележащих горизонтах соответственно, с увеличением электропроводности (т.е. минерализации межпоровых растворов), рис. 4. Распределение металлов по разрезу в твердом веществе закономерно, очевидно, зависит от первичной неоднородности вещества при складировании отходов (рис. 5). Однако, так же, как разрезе шурфа № 1, накопление подвижных форм элементов увеличивается книзу. Распределение мышьяка по данным анализа водных вытяжек отличается от распределения металлов, что определяется различием в их химических свойствах.

Геоэлектрическая зональность этого разреза полностью согласуется с изменением геохимических параметров вещества. Верхняя часть профиля представлена горизонтами с высоким УЭС (рис. 6), это слои с нейтральной средой и низкой минерализацией поровых растворов (рис. 4). Затем, при переходе в кислую область, УЭС разреза резко снижается, и в забое шурфа становится близким к 1 (рис. 6).

При этом, генерация газов наиболее высока в верхних слоях с нейтральной реакцией среды и высокими УЭС. Отметим, что в данном разрезе

в нейтральных горизонтах (рН паст 6.7) концентрация CS_2 в несколько раз выше, чем в верхних слоях шурфа № 1, представленных веществом с кислой средой (рН паст 2.4). Кислотность среды определяет бактериальную активность и связанную с ней генерацию газов.

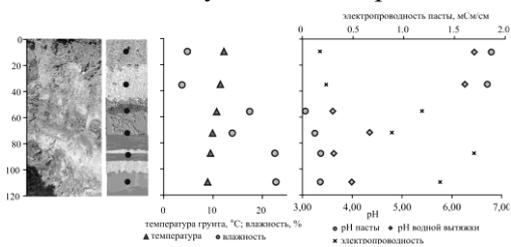


Рис. 4. Изменение параметров вещества хвостохранилища с глубиной (шурф № 4)

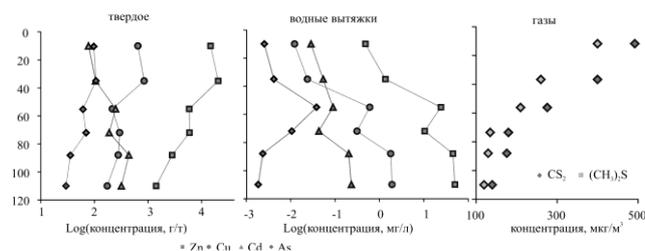


Рис. 5. Распределение общих концентраций металлов, их подвижных форм и некоторых газов по вертикали (шурф № 4)

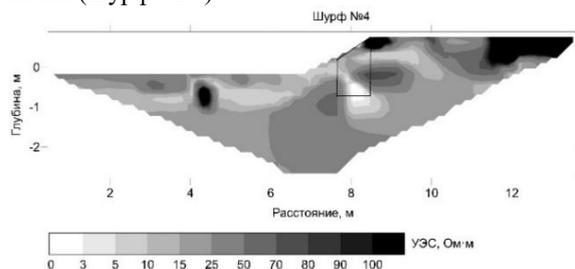


Рис.6. Геоэлектрическая зональность вещества по линии шурфа № 4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщенная зональность техногенного тела на примере Талмовских Песков может быть представлена следующим образом. В верхнем, прогреваемом горизонте, идут интенсивные взаимодействия микробиоты с техногенным веществом, в результате которых формируются такие газы, как сероуглерод, диметилсульфид, диметилсульфоксид и др. Наиболее интенсивно газообразование идет в веществе с нейтральной средой. Неорганические реакции разрушения вещества в верхних слоях приводят к переходу металлов в поровый раствор. Ниже по разрезу, с увеличением влажности температура снижается, возрастает кислотность, а биотические реакции становятся менее активными, но возрастает роль неорганических взаимодействий. Условия для процессов разрушения минеральной матрицы и накопления элементов в растворе тем стабильнее, чем глубже расположен горизонт, что следует из распределения валовых и растворённых форм элементов. К растворам, формирующимся *in situ* в глубоких горизонтах,

добавляются растворы, фильтрующиеся сверху. Если образующиеся газы уходят по межпоровым путям кверху, то металлы с растворами концентрируются внизу.

В результате в р. Малая Талмовая, протекающей в непосредственной близости от хвостохранилища, сформированы контрастные гидрохимические аномалии по многим компонентам: сульфат-ионам, металлам, металлоидам, концентрации которых в воде реки достигают высоких значений (мг/л): SO_4^{2-} - 850; Zn - 11; Mn - 4.3; Cd - 0.1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-17-00134).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Salomons W. Environmental-impact of metals derived from mining activities - processes, predictions, prevention // J. Geochem. Explor. -V. 52. - I. 1-2. - 1995. - P. 5-23.
- Lottermoser B.G. Mine Wastes. Characterization, Treatment, Environmental Impacts, 2nd edition. - Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. - 2010. - 335 p.
- Johnson R.H., Blowes D.W., Robertson W.D., Jambor J.L. The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario // J. Contam. Hydrol. - V. 41. - I. 1. - 2000. - P. 49-80.
- Bortnikova S., Olenchenko V., Gaskova O., Yurkevich N., Abrosimova N., Shevko E., Edelev A., Korneeva T., Provornaya I., Eder L. Characterization of a gold extraction plant environment in assessing the hazardous nature of accumulated wastes (Kemerovo region, Russia) // Applied Geochemistry. - V. 93. - 2018. - P. 145-157.
- Chandra A., Gerson A. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective // Surf. Sci. Rep. - V. 65. - I. 9. - 2010. - P. 293-315.
- Heikkinen P.M., Raeisaenen M.L., Johnson R.H. Geochemical Characterisation of Seepage and Drainage Water Quality from Two Sulphide Mine Tailings Impoundments: Acid Mine Drainage versus Neutral Mine Drainage // Mine Water Environ. - V. 28. - I. 1. - 2009. - P. 30-49.
- Hale M. Gas geochemistry and deeply buried mineral deposits: the contribution of the Applied Geochemistry Research Group, Imperial College of Science and Technology, London // Geochem.: Explor., Environ., Anal. - V. 10. - 2010. - P. 261-267.
- Bortnikova S.B., Yurkevich N.V., Abrosimova N.A., Devyatova A.Y., Edelev A.V., Makas A.L., Troshkov M.L. Assessment of emissions of trace elements and sulfur gases from sulfide tailings // J. Geochem. Explor. - 2018. - V. 186. -p. 256-269.
- Yurkevich N., Bortnikova S., Abrosimova N., Makas A., Olenchenko V., Yurkevich Nik., Edelev A., Saeva O., Shevko A. Sulfur and nitrogen gases in the vapor streams from ore cyanidation wastes at a sharply continental climate, Western Siberia, Russia // Water, Air and Soil Pollution. - V. 230. -I. 12. - 2019. - No. 307.
- Loke M.H. Electrical imaging surveys for environmental and engineering studies, a practical guide to 2D and 3D surveys. - Penang, Malaysia. - 2000.

Изменение гидрогеохимического состава подземных вод в условиях техногенеза в Забайкальском крае

Верхотуров А.Г.

Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия, E-mail weral0606@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: В статье рассмотрены особенности изменения гидрогеохимического состава подземных вод в условиях техногенеза в Забайкальском крае. С этим процессом связаны многочисленные экологические проблемы, возникающие при водоснабжении населенных пунктов. Установлено, что поликомпонентный состав руд и горных пород, развитие горной промышленности способствует интенсивному изменению гидрогеохимического состава подземных вод на участках добычи полезных ископаемых, хвостохранилищ и отвалов вскрышных пород. Значительные изменения состава подземных вод происходят на территориях городских агломераций и энергетических объектов.

Changes in the hydrochemical composition of underground water in the conditions of technogenesis in Transbaikalia Region

Verkhoturov A.G.

Transbaikal State University, Chita, Russia, e-mail weral0606@yandex.ru

ABSTRACT: The article considers the peculiarities of changing the hydrogeochemical composition of underground water in the conditions of technogenesis in the Transbaikalia Region. This process is associated with numerous environmental problems that arise in the water supply of settlements. It is established that the multicomponent composition of ores and rocks, the development of the mining industry contributes to an intensive change in the hydrogeochemical composition of underground water in the areas of mining, tailings and overburden dumps. Significant changes in the composition of underground water occur in the territories of urban agglomerations and energy facilities.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время экологическое состояние подземных вод Забайкальского края является одной из важнейших проблем, так как питьевое водоснабжение (97-99 %) базируется на их основе [2].

Изменение гидрогеохимического состава подземных вод происходит с момента начала создания горнопромышленных комплексов в крае с 50-х годов XX-го и создания других крупных промышленных объектов. Отдельные эксплуатируемые месторождения подземных вод в условиях ненарушенного режима в межгорных артезианских бассейнах характеризуются повышенным содержанием ионов железа и марганца, предельно допустимые концентрации достигают 4,5-33 ПДК, фтора до 2 ПДК. В ряде случаев в подземных водах края отмечается повышенное фоновое содержание мышьяка и других тяжелых металлов.

В результате горнопромышленного освоения территории в отвалах, хвостохранилищах, накоплено большое количество веществ, загрязняющих окружающую среду, которые инфильтруются со сточными водами, атмосферными осадками и частью поверхностного стока, ухудшая качество подземных вод. Изменение мерзлотно-гидрогеологических условий в связи с деградацией многолетнемерзлых пород (ММП) также ведет к техногенному загрязнению подземных вод, в том числе, на территории

ях городских агломераций и промышленных зон. Нитратное загрязнение подземных вод в городских агломерациях связано с коммунальными источниками сточных вод, а в районах на сельских территориях – с использованием удобрений и наличием неизолированных выгребов и септиков.

Особенности геологического строения региона, отсутствие контроля за складированием отходов и отвалов приводит к тому, что в отдельных водозаборных скважинах отмечается повышенное содержание мышьяка и других тяжелых металлов, где ранее оно не было обнаружено. Так в конце декабря 2018 г. надзорными органами Забайкальского края, из-за повышенного содержания мышьяка в питьевой воде скважины посёлке Приисковый, был введен режим ЧС, аналогичные меры были приняты в селе Чикичей Сретенского района из-за найденного 18 декабря 2020 г. мышьяка в водозаборной скважине.

В работе представлена оценка основных причин и направленность изменения гидрогеохимического состава подземных вод на рассматриваемой территории.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследований являлись подземные воды в районах интенсивного техногенного освоения.

Задачи исследований заключались: в изучении влияния техногенеза на подземные воды, качественной и количественной оценкой их загрязнения в природных условиях и при хозяйственном освоении, выявлении связанных с этим рисков для экологии региона.

Методика работ включала: полевые наблюдения, лабораторные и аналитические исследования состава поверхностных и подземных вод; оценку рисков их загрязнения при техногенном воздействии на подземную гидросферу.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Специальные гидрогеологические работы по изучению изменения гидрогеохимического состава подземных вод в условиях техногенеза в Забайкальском крае проводились в ограниченном объеме, в основном, специалистами ГУП «Забайкалгеомониторинг» и ИПРЭК СО РАН, поэтому в этом отношении территория является слабо изученной.

Природные некондиционные воды на территории края встречаются довольно часто и связаны с геохимическими особенностями водовмещающих пород, которые накладывают отпечаток на микрокомпонентный состав подземных вод, обогащая последние рядом элементов (уран и его дочерние продукты распада, фтор, железо, марганец, мышьяк и др.) [2].

Для большей части территории подземные воды Забайкальского края, используемые для хозяйственно-питьевого водоснабжения, по большинству показателей удовлетворяют требованиям нормативных документов.

Как отмечено выше, часто отклонения от ПДК связаны с концентрациями железа, марганца, фтора, а также жесткости и минерализации, при общем количестве нормируемых показателей 27. Из 3 тыс. обследованных скважин, по данным ГУП «Забайкалгеомониторинг», в 10 % из них наблюдаются отклонения по названным компонентам. По железу превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) достигает 3-10 раз, а в отдельных случаях в 100 раз при норме 0,3 мг/дм³. Для марганца концентрации составляют 2-4 ПДК, при максимальных значениях в 10 ПДК (норма 0,1 мг/дм³).

Норма содержания фтора 0,7-1,5 мг/дм³, причем нежелательно не только превышение нормы, но и низкие концентрации. На большей части Забайкальского края содержание фтора в подземных водах, используемых для питьевых целей, как правило, ниже ПДК, поэтому рекомендовано их фторирование, но на практике это почти нигде не реализовано [2]. Содержания фтора до 5-6 ПДК известны в Газимуро-Заводском районе, в районах распространения

флюоритовых месторождений, а также на участках проявления тектонической деятельности в виде локальных аномалий. Объектами, где зафиксированы повышенные концентрации фтора являются Бугутурский водозабор (п. Забайкальск) – 2 мг/дм³ при норме 1,5 мг/дм³. Здесь же отмечается и повышенная жесткость 8 мг-экв/дм³.

Повышенные минерализации (более 1 г/дм³) и жесткость (более 7 мг-экв/дм³) отмечаются в водоносных горизонтах с затрудненными условиями водообмена, а также на площадях развития карбонатных пород.

Изменение климатических условий в последние десятилетия существенно сказывается на гидрогеохимическом составе грунтовых вод и вод верхних водоносных горизонтов. Аридизация климата в южном Забайкалье и связанная с ней затрудненность водообмена между поверхностными и подземными водами приводит к формированию трещинных вод с повышенной минерализацией в районе станции Даурия. Здесь из-за отсутствия других источников используются воды с минерализацией 1,82-1,96 г/дм³, к тому же с превышением ПДК по сульфатам 712-759 мг/дм³ при норме 500 мг/дм³, жесткости 13,1-15,0 мг-экв/дм³ при норме 7 мг-экв/дм³.

Деградация ММП в центральной и южной части Забайкальского края, в ряде случаев, привела к ликвидации абсолютных криогенных водоупоров, опусканию уровней грунтовых вод их техногенному загрязнению, а на участках гидрогеологических «окон» к загрязнению низлежащих водоносных горизонтов.

Участки месторождений подземных вод, расположенные вблизи горнодобывающих предприятий подвергаются техногенному загрязнению в первую очередь. Наиболее изученными в этом отношении являются подземные воды в районах: Уртуйского, Тарбагатайского, Урейского, Черновского, Харанорского, Татауровского и других бурогольных месторождений; Стрельцовского месторождения урана; Тасеевского, Бaleyского, Дарасунского, Дельмачинского, Первомайского, Акатуйского, Благодатского и других золоторудных и полиметаллических месторождений.

На обрабатываемых открытым способом бурогольных месторождениях подземные воды имеют преимущественно гидрокарбонатный кальциево-натриевый и сульфатно-гидрокарбонатный натриево-магниевый-кальциевый составы. Для дренажных вод характерно наличие в их составе: взвешенных веществ, сульфатов 54,3-291 мг/дм³, железа 0,3-5,6 мг/дм³, при общей жесткости 3,3-8,2 мг-экв/дм³ и минера-

лизации 0,28-0,74 г/дм³. Очистка дренажных вод производится отстаиванием в прудах-отстойниках, роль которого выполняют затопленные карьерные выемки, где удаляются только взвешенные вещества. Далее воды из отстойников сбрасываются в гидросеть и через аллювиальные отложения фильтруются в нижележащие водоносные горизонты. Объем поступления загрязняющих макрокомпонентов в подземные воды определяется объемом сброса условно очищенных сточных вод, величина которого, например, для Татауровского месторождения на конец отработки составит 3,9 м³/с. Более сложное воздействие на подземные воды оказывает разработка рудных месторождений как открытым, так и подземным способами. Так в период разведки и разработки месторождений Стрельцовского рудного поля пройдено более 5000 км скважин, 346 км подземных горных выработок, 20 шахт глубиной 400-700 м [1]. Объем карьерного и шахтного водоотлива на предприятии ПАО «ППГХО» в 2011 г. составлял 3,02 м³/с из которых для технического водоснабжения использовались только 0,4 м³/с. Сброс сточных и шахтных вод привел к тому, что был нарушен естественный режим озер Умыкейской системы.

В ненарушенных условиях (до начала разработки месторождения) подземные воды четвертичных отложений были пресными. Сухой остаток составлял от 0,1 до 1,0 г/л. По химическому составу воды являлись гидрокарбонатными со смешанным катионным составом (при примерно одинаковом содержании магния, натрия и кальция); мягкими и умеренно жесткими; нейтральными или слабощелочными с рН от 6 до 8,2. Утечки из хвостохранилищ в результате эксплуатации предприятий привели к повышению уровней подземных вод четвертичного комплекса, что вызвало подтопление и заболачивание, включая территорию г. Краснокаменск. Изменился и химический состав: увеличилась минерализация подземных вод (до 1-6 г/л), концентрация сульфат-иона, общая жесткость, содержание нитратов и др. На отдельных участках отмечается рост содержания подземных водах естественных радионуклидов по сравнению с фоновым.

На золоторудных месторождениях рудничные воды имеют преимущественно сульфатный магниевый-кальциевый состав [1,3]. Содержание сульфатов в сточных вод, например в Тасеевском карьере, достигает 2494 мг/дм³; рН составляет 2,87 мг/дм³, минерализация – 3,5 мг/дм³. Фильтрация вод в днище крьера приводит к загрязнению подземных вод в водозборах, расположенных ниже по течению р. Унда.

На полиметаллических месторождениях поликомпонентный состав руд приводит к тому, что не извлеченные в процессе обогащения элементы (As, Cd, Pb, Zn, Sb и др.) скапливаются в отвалах и хвостах. При их промерзании происходит консервация опасных токсикантов, а при деградации ММП, вызванной современными изменениями климата, происходит изменение физико-химической обстановки. Токсические компоненты высвобождаясь загрязняют почвы, подземные и поверхностные воды, как это отмечено по долинам рек Акатуй и Малый Зерентуй.

Городскими агломерациями края, где существуют проблемы с изменением гидрогеохимического состава подземных вод являются: Петровск-Забайкальская, Читинская, Балейская, Нерчинская, Краснокаменская.

Энергетическими объектами, влияющими на подземные воды являются Читинские ТЭЦ-1, ТЭЦ-2 и Краснокаменская ТЭЦ

В пределах крупных агломераций, например, в г. Чите – главном потребителе подземных вод Забайкальского края [2], наблюдается достаточно сложная гидрогеохимическая обстановка. На качественный состав вод эксплуатируемого водоносного комплекса нижнемеловых отложений оказывают влияние изменение условий формирования подземных вод, как в результате техногенеза, так и за счёт деградации многолетнемерзлых пород. Эксплуатируемый водоносный комплекс в пределах речных долин рек Ингоды и Читы недостаточно защищен с поверхности.

Первые признаки загрязнения подземных вод в окрестностях г. Читы вблизи небольших населенных пунктов (пос. Забайкалец и др.) и дачных кооперативов появились в 1987-88 гг., когда в грунтовых водах обнаружился азотсодержащие компоненты в количестве – 9-19 мг/дм³, а также сульфаты – 30-36 мг/дм³, при фоновых значениях последних 14-16 мг/дм³. Рост содержания нитратов составил 1,33-2,2 ПДК. Вместе с этим, почти удвоились содержания хлоридов и жесткости. Кроме нитратов наблюдался устойчивый рост рН с 6 до 8,1 в 2008 г., т.е. слабощелочная среда сменилась на слабощелочную. Рост водородного показателя сопровождался снижением суммы солей в воде. С 2008 г. при сухом остатке 153 мг/дм³ значение рН опять начало снижаться и в 2015 г. составило 7,76, минерализация, наоборот, возросла до 260 мг/дм³ [2].

Для водоносного комплекса нижнемеловых отложений на фоне снижения уровня с 1998 г. гидрохимический режим характеризуется уве-

личением концентраций основных солеобразующих компонентов и ростом минерализации. На Сибирском участке Читинского МПВ (междуречье р. Ингоды и оз. Кенон), где происходит разгрузка глубоких горизонтов водоносного комплекса нижнемеловых отложений, наблюдается устойчивый рост содержания гидрокарбонат-иона, кальций- и магний-ионов (общей жесткости) и, как следствие, рост сухого остатка. В многолетнем плане в условиях слабонарушенного режима имеет место увеличение суммы солей сухого остатка с 191 мг/дм³ в 1982 г. до 381 мг/дм³ в 2016 г., что связано с изменением химического состава озерной воды под влиянием водоотбора Читинской ТЭЦ-1, для которой озеро Кенон служит прудом-охладителем [2].

Западнее, в районе отработанного подземным способом Черновского бурогоугольного месторождения, где после прекращения добычи угля в 1985 г., уровни подземных вод практически полностью восстановились. В естественном состоянии водоносные слои и горизонты нижнемелового комплекса, а также аллювиального верхнеплейстоцен-голоценового водоносного горизонта имели затрудненную гидравлическую связь между собой или из-за наличия островов ММП и прослоев водупорных пород. Наличие напорных подмерзлотных и артезианских вод, после восстановления уровней, привело к подтоплению заброшенных карьеров и формированию озер, геохимический состав вод в которых определяется составом подземных вод, поступающих на поверхность. Воды в озерах сульфтно-гидрокарбонатные-магниево-кальциевые (оз. Швейка) с минерализацией 0,74 г/л, общей жесткостью 8,2 мг-экв/л. Содержание железа 3,67 мг/л, сульфатов – 191 мг/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение гидрогеохимического состава подземных вод в Забайкальском крае представляет реальные риски для экологии региона. Ранее

наличие многолетнемерзлых пород ограничивало поступление загрязняющих веществ в водоносные горизонты, расположенные ниже сезонно-талого слоя. В настоящее время в связи с деградацией ММП на значительных площадях загрязненные грунтовые воды легко достигают водоносных горизонтов, являющихся источниками водоснабжения.

Загрязнение поверхностных и подземных вод рудничными водами после завершения отработки месторождений одна из основных геоэкологических проблем горнопромышленных районов Забайкалья. Дренажные воды имеют концентрации на порядок, а иногда на два выше, чем фоновая концентрация в природных водах. Это обусловлено низкими значениями рН 2,5-3, сульфидным составом руд.

Для снижения негативного воздействия отработанных месторождений на подземные воды необходимы: 1) оценка интенсивности и масштабов негативного воздействия горнопромышленных объектов; 2) изучения активности взаимодействия в системе вода-порода. В пределах городских агломераций и объектов энергетики необходимо обеспечивать безусловную безопасность подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Верхотуров А. Г. Воздействие техногенеза на подземные воды Забайкальского края / материалы Десятой Всероссийской научно-практической конференции. – Старый Оскол, 2013. – С. 185–191.
2. Верхотуров А.Г. Цыганок В.И., Карпов В.В. [и др.] Гидрогеология Забайкальского края. – Чита: ЗабГУ, 2017. – 240 с.
3. Замана Л.В. Геохимия кислых дренажных вод золоторудных месторождений Восточного Забайкалья / Вода: химия и экология. - 2013 г. - № 8. - С. 92–97.
4. Кулаков В.В. Геохимия подземных вод Приамурья / В.В. Кулаков. – Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2011. – 254 с.

Изменение элементного состава воды в Бурейском водохранилище после крупного оползня

Голубева Е.М.

Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина Дальневосточного отделения Российской академии наук, Хабаровск, Россия, E-mail: evg8302@yandex.ru

Кондратьева Л.М.

Хабаровский федеральный исследовательский центр. Институт водных и экологических проблем, Хабаровск, Россия, E-mail: kondrlm@rambler.ru

АННОТАЦИЯ: Впервые представлены результаты исследования элементного состава воды в акватории Бурейского водохранилища в зоне влияния крупного оползня до и после проведения взрывных работ. Ниже тела оползня отмечено увеличение содержания Al, Fe, W, Cr и Pb. Наиболее существенные изменения качества воды произошли после проведения взрывных работ. В искусственном канале отмечено резкое увеличение концентраций Pb, Cd и Hg.

Changes in the elemental composition of water from the Bureyskya reservoir after a major landslide

Golubeva E.M.

Institute of Tectonics and Geophysics FEB RAS, Khabarovsk, Russia

Kondratyeva L.M.

Khabarovsk federal scientific center. Institute of water and ecological problems FEB RAS, Khabarovsk, Russia

ABSTRACT: For the first time, the results of studying the elemental composition of water in the water area of a Bureyskya reservoir in the zone of landslide influence before and after blasting are presented. Below the landslide body, an increase in the content of Al, Fe, W, Cr, and Pb was established. The most significant changes in water quality occurred after blasting. A sharp increase in the concentrations of Pb, Cd, and Hg was shown in the artificial channel.

ВВЕДЕНИЕ

Оползни, как катастрофические явления, наносят разрушительный ущерб, и приводят к гибели людей во всем мире [7]. Несмотря на то, что много внимания уделяется изучению механизмов образования оползней, крайне редко анализируется изменение химического состава водных объектов, находящихся в их зоне влияния. Это касается рек, водохранилищ и подземных водоносных горизонтов. Катастрофические экзогенные геологические процессы и связанные с ними оползневые явления приводят к изменению биогеохимических циклов многих литогенных элементов, и выступают фактором высвобождения токсичных тяжелых металлов в окружающую среду.

Одним из главных факторов, провоцирующих оползни и камнепады выступает изменение климата, сопровождаемое таянием мерзлых пород, ледников и увеличением количества осадков. Вода, как ключевой фактор, ускоряющий процесс выветривания, ослабляет механические свойства горных пород, их неоднородность и приводит к формированию рыхлого промежуточного слоя из аргиллита [9].

В декабре 2018 г. в Верхнебуреинском районе (Дальний Восток) сошел оползень с сопки на берегу Бурейского водохранилища (БВДХ). Оползень перекрыл бывшее русло реки Бурей от берега до берега, при этом ограничив доступ воды к Бурейской ГЭС, которая была запущена в эксплуатацию в 2003 г. Следует подчеркнуть, что оползень произошел через 16 лет после заполнения водохранилища, периодического сезонного обводнения/осушения флюктуационного пояса и длительного обводнения в 2013 г. после катастрофического наводнения в бассейне р. Амур. Работы, посвященные исследованию процессов, происходящих в зонах оттаивания/замораживания, касаются в основном их влияния на изменение механических свойств и пористости горных пород [6, 8].

Цель нашего исследования состояла в анализе особенностей распределения химических элементов в акватории БВДХ вокруг гигантского оползня и после проведения крупномасштабных взрывных работ для создания искусственного канала.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Коренные породы, слагающие крутой левый склон долины р. Бурей, представлены протеро-

зойскими магматическими породами. В зонах разломов отмечена повышенная трещиноватость пород, которая существенно ослабила устойчивость склона, подготовив смещение огромных масс горных пород. Значительную роль в подготовке условий для смещения оползня сыграло заполнение водохранилища, в результате которого подземные воды проникли под основание склона, увеличив обводненность трещиноватых пород в нижней его части и снизив устойчивость горных пород [3]. Мерзлотные процессы изучены лишь в центральной части бассейна в связи со строительством железных дорог, поселков и угольных шахт в Ургальском каменноугольном бассейне. Мощности многолетнемерзлых пород (ММП) представлены в виде геокриологической схемы с тремя районами [4].

Бурейский оползень произошел 11 декабря 2018 г. в 14:48 местного времени при температуре воздуха $-36,2$ °С. Глубина промерзания грунтов составляла 0,8 м [2]. Согласно детальным геодезическим измерениям объем сошедшего с левого берега оползня составил 24,5 млн. м³.

В связи с труднодоступностью района схода оползня на Бурейском водохранилище исследования в его акватории проводили во время краткосрочных вылетов вертолетов МЧС России. Пробы воды были отобраны до начала взрывных работ выше и ниже тела оползня у левого и правого берега. После проведения взрывных работ пробы воды отбирали из образованного канала у левого берега (рис. 1).

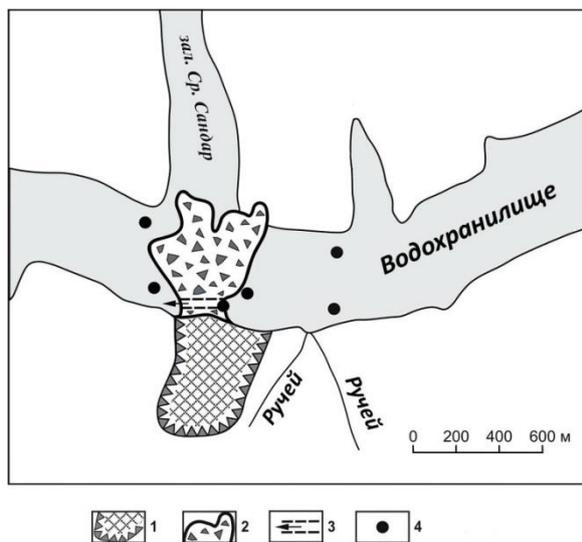


Рис. 1. Границы оползня и места отбора проб воды: 1 – стенка срыва оползня, 2 – оползневое тело, 3 – канал из верхней части водохранилища в нижнюю после взрывных работ, 4 – точки отбора проб воды

Пробы природной воды консервировали свежеприготовленной азотной кислотой 1:1. Эле-

ментный состав природных вод и водных вытяжек определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на ICP-MS ELAN-9000 фирмы Perkin Elmer (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сход оползня на БВДХ способствовал формированию биогеохимического барьера, что существенно изменило динамику миграции многих химических элементов. Древесные остатки после цунами, поверхностный сток с высоким содержанием органических веществ (ОВ) различного генезиса, размывание тела оползня, седиментация размельченных горных пород, поступление из порового пространства природных веществ привели к интенсификации процессов трансформации органических и минеральных соединений.

Анализ содержания химических элементов в пробах воды, отобранных выше и ниже тела оползня (у левого и правого берега), показал их неравномерное распределение. Это можно объяснить процессами инфильтрации воды сквозь тело оползня (табл.1). Концентрации элементов в воде вокруг оползня изменялись в разных пределах, либо увеличивались, либо уменьшались.

Таблица 1. Элементный состав воды в акватории Бурейского ВДХ в районе оползня (январь, 2019 г.), мкг/л

| Элемент | ЛБ выше | ЛБ ниже | ПБ выше | ПБ ниже |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| Mg | 1467,98 | 1350,74 | 1457,78 | 1375,48 |
| Al | 164,00 | 181,82 | 165,75 | 185,27 |
| Ca | 4102,51 | 3874,44 | 4160,18 | 3907,78 |
| Cr | 0,97 | 1,24 | 1,02 | 1,4 |
| Mn | 11,54 | 9,89 | 7,73 | 9,50 |
| Fe | 207,85 | 344,11 | 274,20 | 338,41 |
| Ni | 1,12 | 0,75 | 0,72 | 2,90 |
| Cu | 5,60 | 5,67 | 3,97 | 5,11 |
| Zn | 22,38 | 16,99 | 14,19 | 11,27 |
| Se | 0,07 | <0,001 | 0,01 | <0,001 |
| Cd | 0,11 | 0,03 | 0,19 | 0,03 |
| Pb | 0,25 | 1,32 | 0,03 | 1,38 |
| Bi | 0,02 | 0,05 | 0,55 | 0,09 |

В первую группу входили элементы концентрация которых увеличивалась ниже тела оползня: Al, Fe, W, Cr и Pb; вторую группу составляли элементы, концентрация которых яв-

но уменьшалась: Mg, Ca, Zn, Se и Cd. Самое существенное увеличение концентраций у обоих берегов после прохождения сквозь тело оползня было характерно для свинца, а минимальное снижение – для кадмия. Поведение отдельных элементов отличалось у разных берегов. Только у правого берега, на котором проявился максимальный эффект цунами, сопровождавшийся уничтожением растительного покрова, было отмечено существенное увеличение концентрации никеля и меди.

В результате оползня произошло количественное изменение элементного состава воды в Бурейском ВДХ. Поступление в поверхностные воды дополнительных источников органических веществ и химических элементов из горных пород, растительных и почвенных остатков, их взаимодействие с водой влияли на содержание органоминеральных комплексов, оказывающих существенное влияние на растворимость и миграционную способность токсичных тяжелых металлов.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ ВЗРЫВНЫХ РАБОТ

Проведение буровзрывных работ на Бурейском водохранилище было вызвано необходимостью восстановления его проточности в районе оползня, чтобы снизить риски подтопления населенных пунктов и инфраструктуры во время весеннего половодья. В конкретном случае эти работы проводили для прорыва тела оползня и создания проточного канала. По данным Минобороны России для создания этого канала было использовано около 260 т тротила (тринитротолуола) и подорвано около 520 комплектов кумулятивных зарядов, содержащих гексоген. Поэтому необходимо учесть, что среди размельченного материала скальных пород присутствовали микрочастицы взрывчатых веществ и продукты их детонации [1].

При анализе изменения содержания исследуемых элементов в воде с течением времени (февраль-март-апрель) были выделены две группы, отличающиеся по динамике своего поведения. Для первой группы элементов (Ni, Se, Cd, W, Hg, Bi) было отмечено снижение концентрации, для второй группы (Fe, Al, Cr, Mn, Cu, Zn, Pb) – увеличение содержания. Распределение халькофильных элементов в акватории Бурейского водохранилища после оползня и проведения взрывных работ имело очень сложный характер (рис. 2).

Обращает на себя внимание резкое снижение содержания железа и алюминия после проведения взрывных работ и частичное восстановление в марте. Стоит отметить, что в пробах во-

ды, отобранных 14.02.2019 г. установлено большое разнообразие органических соединений различного строения, включая гексан, ацетальдегид, этилацетат, m- и o-ксилолы и др.

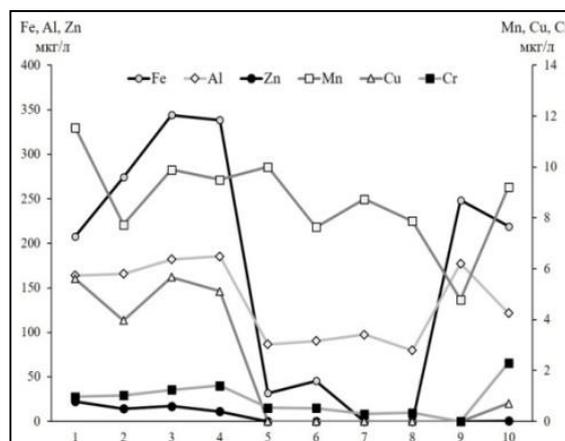


Рис. 2. Содержание элементов (мкг/л) в пробах воды в районе оползня: 1 – 4 (25.01.2018) – выше и ниже тела оползня; 5 – 10 – вода из канала, после взрывных работ: 5 – 8 – 14.02.2019; 9 – 01.03.2019; 10 – 17.04.2019

При проведении корреляционного анализа выявлена положительная связь в парах Fe-гексан и Fe-изопропилбензол ($R=0,952$ и $R=0,658$, соответственно). Это может быть связано с экстракцией гуминоподобных соединений из порового пространства тонкодисперсных горных пород, поступивших в воду после взрывов.

Содержание марганца снижалось как после прохождения сквозь тело оползня, так после проведения взрывных работ, когда в канале присутствовало большое количество взвешенного материала. Менее выраженными были изменения концентрации цинка и хрома. Содержание меди после взрывных работ долго восстанавливалось.

В пробах воды, отобранных спустя несколько месяцев после восстановления проточности в водохранилище через канал, содержание железа, марганца, алюминия, меди и цинка не достигли значений концентраций установленных до проведения взрывных работ. Однако концентрация хрома увеличилась в 2,3 раза по сравнению с периодом, который предшествовал мероприятиям по восстановлению проточности. Выявлены прямые положительные корреляционные связи между парами элементов Fe-Al, Al-Cu, Zn-Cu ($R=0,933$; $R=0,919$; $R=0,900$ соответственно). Вероятно, такие связи между литогенными элементами связаны с химическим составом горных пород, поступивших в воду после оползня и в результате взрывов.

Взрывные работы повлияли на резкое увеличение содержания приоритетных токсичных эле-

ментов Pb, Cd и Hg. Причем концентрации свинца и ртути в канале превысили значения, установленные до проведения взрывов (Pb более, чем в 7 раз, Hg - 80 раз). Повышенные концентрации ртути были установлены в пробах воды, отобранных в канале после окончания взрывных работ (0,08 мкг/л), которые снижались в апреле до пределов обнаружения (<0,001 мкг/л). Такие особенности распределения этого металлоида связаны с поступлением мелкодисперсных частиц почвы, размельченных горных пород, а также присутствием метилсодержащих органических соединений [1]. Ранее было установлено, что эмиссия ртути из оголенных почв превышает в два раза таковую из почвы, покрытой густой растительностью [5]. Присутствие в пробах воды ртути и метилсодержащих органических соединений (толуола, m-, o-ксилолов) является предпосылкой для образования ее растворимой метилированной формы. Этим процессом может быть обусловлено увеличение ее концентрации в воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что существенные различия в количественном содержании большинства элементов в воде Бурейского водохранилища после катастрофического оползня были связаны с взрывными работами, размельчением горных пород, активизацией биогеохимических процессов в системе вода-порода, образованием различных форм элементов (растворимых и нерастворимых). Наиболее существенные изменения были выявлены в поведении железа и ртути.

После проведения взрывных работ содержание железа в воде созданного канала резко снизилось до следовых значений. Это может быть связано с процессами окисления металла в результате размельчения горных пород, высвобождения органических веществ, образования железо-гуматных комплексов и их осаждения в составе взвешенных веществ. Спустя три месяца содержание железа в канале постепенно увеличилось до природных значений. Остается открытым вопрос о распределении взвешенного материала в зонах седиментации, вовлечении органоминеральных комплексов в биогеохимические процессы и изменение концентраций

многих элементов на других участках водохранилища ниже по течению от тела оползня. Максимальная концентрация ртути была установлена в канале после завершения взрывных работ, она составляла 8 ПДК для рыбохозяйственных водных объектов. Увеличение концентрации этого халькофильного элемента в пробах воды, после образования канала, может быть связано с поступлением из порового пространства метилсодержащих летучих органических веществ и образованием более подвижной токсичной метилртути.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратьева Л.М., Махинов А.Н., Ким В.И., Филиппова Г.М. Изменение качества воды в акватории крупного оползня на Бурейском водохранилище // Водохранилища Российской Федерации: Современные экологические проблемы, состояние, управление, Новочеркасск: Изд-во Лик. – 2019. – С. 409–416.
2. Кулаков В.В., Махинов А.Н., Ким В.И., Остроухов А.В. Катастрофический оползень и цунами в водохранилище Бурейской ГЭС (бассейн Амура) // Геоэкология, Инженерная геология, Гидрогеология, Геокриология – Т. 3. – 2019. – С. 12–20.
3. Махинов А.Н., Ким В.И., Остроухов А.В., Матвеев Д.В. Крупный оползень в долине реки Бурей и цунами в водохранилище Бурейской ГЭС // Вестник ДВО РАН. – № 2. – 2019. – С. 35–44.
4. Мордовин А.М., Шестеркин В.П., Антонов А.Л. Река Бурей: гидрология, гидрохимия, ихтиология. – Хабаровск: Изд-во ИВЭП ДВО РАН. – 2006. – 149 с.
5. Gabriel M.C., Williamson D. Some insight into the influence of urban ground surface properties on the air-surface exchange of total gaseous mercury // Appl. Geochem. – V. 23. – 2008. – P. 794–806.
6. García-Giménez R., Frías M., Arribas I., Vegas I., Vigil de la Villa R., Rubio V. Freeze-thaw effect on the durability of binary cements containing activated coal-mining waste // Constr. Build. Mater. – V. 190. – 2018. – P. 140–149.
7. Mavrouli O., Corominas J. Vulnerability of simple reinforced concrete buildings to damage by rockfalls // Landslides. – V. 7(2). – 2010. – P. 169–180.
8. Medina C., Sánchez de Rojas M. I., Frías M. Freeze-thaw durability of recycled concrete containing ceramic aggregate // J. Clean. Prod. – V. 40. – 2013. – P.151–160.
9. Wang J.J., Zhao T.L., Chai H.J., Tang S.C. Failure of a rock slope 16,5 years after excavation in repeated strata of sandstone and mudstone // Environ. Earth Sci. – V. 75. – 2016. – e1458.

Поведение Hg в водной экосистеме в районе воздействия высокосульфидного хвостохранилища (Россия, Кемеровская область)

Густайтис М.А., Мягкая И.Н., Лазарева Е.В., Сарыг-оол Б.Ю., Бадмаева Ж.О., Сурков О.Н., Кастина Д.К.

Институт геологии и минералогии имени В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, gustaitis@igm.nsc.ru

АННОТАЦИЯ: На основании многолетнего мониторинга (13 лет, с 2006 по 2019 г) изучено поведение Hg и основных ее форм (растворенная с коллоидами, взвешенная) в системе реки Ур (приток реки Иня), в которую впадают дренажные воды Урского хвостохранилища. С течением времени в реке Ур после впадения дренажного ручья установлено увеличение минерализации, изменение основного ионного состава. Состав вод реки восстанавливается до исходных значений, характерных водоему выше влияния техногенного ручья, через 5 км от места слияния дренажного ручья и реки. Отмечено увеличение, как общей Hg в кислом дренажном ручье (КДР) в 3 раза, так и ее формы раствор+коллоиды. Содержания Hg в водах реки до впадения дренажного ручья и в месте слияния реки с КДР со временем возрастает, с увеличением доли фракции раствор+коллоиды. Установлено преобладание Hg_{org} во взвеси всех исследуемых точек. Максимальное ее количество образуется в кислом дренажном ручье, который и является основным поставщиком CH₃Hg⁺ в реку Ур.

Behavior of Hg in the aquatic ecosystem in the area of the impact of the high sulfide tailings (Russia, Kemerovo region)

Gustaytis M.A., Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Saryg-ool B.Yu., Badmaeva J. O., Surkov O.N., Kastina D.K.

Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 3, Koptuyug Ave. Novosibirsk 630090, Russia

ABSTRACT: The behavior of mercury and species (dissolved + colloids, suspended) over a long period (2006-2019) was studied for the Ur river system into which the acid main drainage (AMD) of the Ursk tailings. During this period, an increase in salinity and a change in the basic ion composition were established in the Ur river after the confluence of a AMD. The composition of the river is restored to its original values, characteristic of the reservoir above the influence of the AMD, 5 km downstream. Mercury in the waters of the river upstream of the AMD and at the confluence increases with time of the solution + colloid fraction. The prevalence of Hg_{org} in suspension of all the studied points was established. The maximum amount of Hg_{org} is formed in an AMD, which is the main supplier of CH₃Hg⁺ to the Ur river.

ВВЕДЕНИЕ

Высокосульфидные хвостохранилища являются одним из источников поступления Hg в окружающую среду, куда элемент попадает за счет процесса окислительного выщелачивания отходов обогащения [10]. В природной экосистеме для Hg характерно многообразие химических форм из-за самого высокого потенциала ионизации. В природных водах наблюдается основная трансформация химических форм Hg [3]. Концентрация и образование форм Hg зависит от четких параметров окружающей среды (рН, Eh, C_{орг}, S) [14]. Мониторинговое изучение сезонных и многолетних изменений состояния речных вод позволяет лучше понять основные процессы, влияющие на концентрацию микроэлементов в реке и донных отложениях [15]. В работе исследовано многолетнее (13 лет) поведение Hg в системе реки Ур (приток реки Иня) в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Урское хвостохранилище (п. Урск), сформировано ~ 80 лет назад в результате добычи золотосодержащих руд открытым карьерным способом. Руды обогащались при помощи цианирования и амальгамации. В веществе отходов обогащения концентрация Hg ~120 г/т, а в отходах из потока рассеяния достигает 0.7% [2]. Ртуть в первичных рудах присутствовала в виде киновари, HgTe и HgSe, а также в FeS₂ и BaSO₄, как примесь изоморфная и физически сорбированная (HgCl₂ и Hg⁰) [2]. В рудах зоны окисления установлены сложных по составу Ag-Hg-галлиды [4], близкие к перрудиту (Ag₄Hg₅S₅(I,Br)₂Cl₂) [13]. Отходы обогащения первичных руд содержат в своем составе ZnS, PbS, FeAsS, CuFeS₂, Cu₆[Cu₄(Fe,Zn)₂]As₄S₁₃, (Cu, Fe)₁₂Sb₄S₁₃, теллурид Hg, селенид Hg со значительной примесью Ag и S (Hg_{0.8}Ag_{0.2}Se_{0.7}S_{0.3}) [11]. Природно-техногенная система хвостохранилища представляет собой затопленный карьер,

используемый местными жителями для купания. Породные отвалы расположены ниже по лугу от карьера, и ещё ниже – две кучи хвостохранилища, причем отходы первичных руд частично переработаны. По лугу, в котором расположены отходы, протекает природный ручей; за счет его взаимодействия с отходами, воды ручья преобразуются в Al-Fe-сульфатные кислоты ($\text{pH}=2$). При удалении от хвостов, происходит отстаивание дренажных вод в техногенном пруду, образовавшемся на месте старого дренажного отвала. Из него дренажный ручей впадает в р.Ур. На территории хвостохранилища с 2011 года функционирует предприятие по переработке баритового концентрата (ООО «Барит»), находящееся на берегу карьера. Сточные воды в результате деятельности предприятия поступают в дренажный ручей (КДР) и далее попадают в реку Ур.

Водная система ореола рассеяния хвостохранилища исследовалась в течении 13 лет (2006-2019 гг). Пробы воды отбирали в реке Ур выше влияния КДР (т. 1); вода из затопленного карьера (т. 2); дренажный ручей (точки 3 и 4), техногенный пруд (т.5), место слияния КДР и реки Ур (т. 6); река Ур в 1, 3 и 5 км от места впадения КДР (т. 7-9) pH измерялся потенциометрическим методом («Анион 7051», Инфраспек-Аналит). Воды фильтровались через ацетат целлюлозные фильтры (0.45 мкм (type 11106-47-N; Sartorius Stadium) для разделения взвешенной (ВЗ) и растворенной+коллоиды (РК) форм Hg. Содержание Hg в воде определено методом «холодного пара» с атомно-абсорбционным (ААС) детектированием на анализаторе «РА-915М» с приставкой «РП-92» («Люмэкс»; ISO 12846-2012). Предел обнаружения (ПО) составляет 0.02 мкг/л, относительная погрешность измерений составляет 20%. Анионный состав изучался методом капиллярного электрофореза («Капель 103Р», «Люмэкс»). ПО для определения различных ионов 10^{-3} - $10^{-4}\%$ (ПНДФ 14.2:4.176-2000). Катионный состав исследовался на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (Agilent Technologies Inc. 7500). Углерод ($C_{\text{орг}}$, $C_{\text{неорг}}$) измеряли методом ИК-спектроскопии (Shumadzu TOC-V_{CSH}). ПО = 4 мкг/л и относительная погрешность измерений составляет 1.5%.

Содержание Hg_{неорг} во взвеси определяли в среде 2М H₂SO₄, с хлоридом олова (II), при этом восстанавливаются только Hg²⁺ и ее комплексы с неорганическими лигандами [1]. Далее определяли общее содержание ртути, разлагая образцы смесью кислот H₂SO₄ и HNO₃ (1:1). Hg_{орг} во взвеси определяли по разности содержания

общей ртути и Hg_{неорг} с последующим ААС определением.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основной ионный состав воды реки Ур выше влияния КДР соответствует слабощелочному, пресному Mg-Ca-HCO₃ типу вод, pH 7.5-8.5. КДР хвостохранилища сильноокислый, соленый Al-Fe-SO₄. С течением времени (с 2006 по 2019) в КДР под отвалами (т. 3, рис. 1) выявлено изменение состава – снижение минерализации 2 раза (с 5.8 по 2.5 г/л), увеличение pH (с 1.9 до 3.3), снижение $C_{\text{орг}}$ в 2.5 раза (с 14 по 5.7 мг/л), а также SO₄²⁻ (с 4500 до 1833 мг/л). В нижней части течения КДР (т. 4 рис. 1) увеличилось содержание SO₄²⁻ (с 806 до 1384 мг/л). Количество основных катионов в КДР со временем также изменилось – снизились содержания K, Al, Fe, а содержание Na, Mg осталось прежним. Минерализация вод реки Ур при впадении в нее КДР увеличивается в результате процесса нейтрализации КДР водами реки. Пресные воды реки Ур трансформируются в воды с повышенной минерализацией. Состав вод отвечает Mg-Ca-HCO₃ типу, pH=7.1-8.0. В данной точке отмечено, что с 2006 по 2019 года общая минерализация увеличилась с 0.32 до 0.43 г/л, содержание основных катионов K, Na, Mg, Ca возросло примерно в 2-2.5 раза, а количество Al и Fe уменьшилось 10-15 раз. Так же уменьшилось содержание Cl ~ 4 раза, а содержание SO₄²⁻ увеличилось в 2 раза.

Далее вниз по течению реки Ур (на расстоянии 1, 3 и 5 км) воды соответствуют Mg-Ca-HCO₃ типу pH от 7.5 до 8.0, а состав катионов меняется не значительно – установлено снижение Al и Fe в 6 и 4.5 раза, соответственно. Во время количество основных катионов (K, Na, Mg, Ca) в речной воде увеличилось примерно в 2-6 раз, количество металлов снизилось, Al – 3-4 раза, Fe – 10 раз. Такие параметры как минерализация, pH, Eh и $C_{\text{орг}}$ остались на прежнем уровне. Состав анионов в основном не меняется, установлено не значительное увеличение SO₄²⁻ и NO₃²⁻ в 7 и 3 раза, соответственно. Состав вод (минерализация и основной ионный состав) реки восстанавливается до исходных значений, характеризующих водоем выше влияния техногенного ручья, только через 5 км ниже по течению от места впадения дренажного ручья (рис.1, т. 9).

Исследовано содержание форм нахождения Hg за различные годы (2006-2016). Данные разделены на два периода, до начала работы перерабатывающего предприятия с 2006 по 2009 г – период I и после с 2011 по 2016 г – период II.

Общая концентрация Hg в реке Ур (рис. 2, т. 1) выше впадения КДР в I период ниже ПО (<0.02 мкг/л); тогда как в период II концентрация в среднем увеличилась до 0.09 мкг/л. Также количество Hg во взвеси составило 87 % от общего содержания. Это обусловлено началом разработок нового месторождения с 2014 года, которое располагается выше по течению реки. В затопленном карьере (т. 2, рис. 1), общее содержание ртути составляет 0.44 мкг/л за все время наблюдений, однако доля Hg(VЗ) увеличилась с 16 % (I период) до 47 % (II период). В КДР под отвалами установлены самые высокие содержания обеих форм нахождения Hg: в период I содержание Hg(РК) в среднем 7 мкг/л, Hg(VЗ) 6 мкг/л (т. 3 рис. 1). С удалением от отвалов в КДР перед впадением р.Ур (т. 4, рис. 1) Hg(РК) снижается до 2.5 мкг/л, как и Hg(VЗ) – до 3.5 мкг/л (период I); в период II наблюдается такая же тенденция (рис. 1).

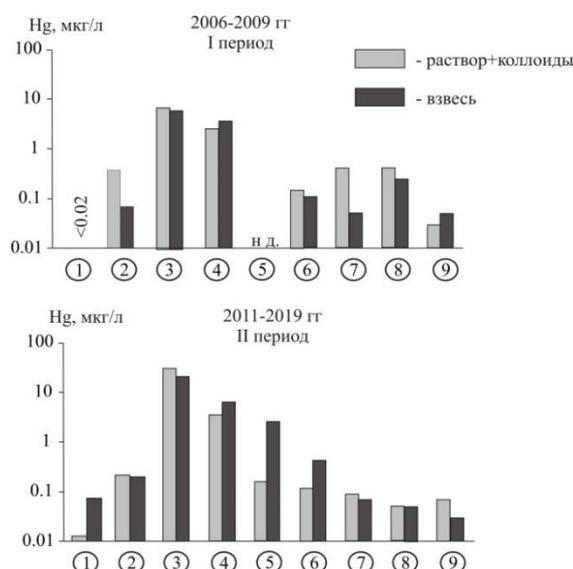


Рис. 1. Распределение Hg между РК и ВЗ фракциями в водах ореола рассеяния Урского хвостохранилища: 1 – р.Ур до впадения КДР, 2 – карьер, 3 и 4 – КДР, 5 – техногенный пруд, 6 – слияние р.Ур и КДР, 7 – р.Ур в 1 км после впадения КДР, 8 – р.Ур в 3 км после впадения КДР, 9 – р.Ур в 5 км после впадения КДР, н.д. – нет данных

Поскольку КДР является насыщенным раствором с высокими содержаниями Fe, Al и SO_4 и известно, что при $pH < 3$ и $SO_4 > 3000$ мг/л формируется ярозит и/или сульфаты и гидроксиды Fe и Al [6], а также в отношении Hg установлено, что она может входить в состав Hg-содержащих ярозитов (положение А, как $1/2Hg^{2+}$) [7], то можно полагать, что увеличение концентрации Hg в растворе ~3 раза обусловлено изменением pH с 1.9 до 3.3 и уменьшения количества сульфат иона с 4500 до 1833 мг/л. В результате чего возможно были сформированы

сульфаты и гидроксиды железа, которые активно сорбируют металлы из растворов, том числе и Hg.

В техногенном пруду (т. 5, рис 4) наблюдается снижение валового содержания Hg относительно КДР (т. 4 рис. 2) – в 6.5 раз в период I (0.38 мкг/л) и 23 раза в период II (0.62 мкг/л). Большая часть Hg находится в виде взвеси (97 %). Очевидно, что воды дренажного ручья, попадая в техногенный пруд, отстаиваются, что способствуют переходу Hg из раствора во взвесь.

В р.Ур, в месте, куда впадает КДР (т. 6 рис. 1), концентрация общей Hg значительно выше (в 8-12 раз в зависимости от периода наблюдения) относительно точки 1. Доля Hg(VЗ) в данной точке снижается со временем с 44 до 27 %.

Далее вниз по течению реки Ур на расстоянии 1 км от места впадения КДР происходит увеличение Hg(РК) (т. 7, рис. 1) относительно места слияния (т. 6, рис. 1) – период I. Возможно, что на данном участке реки происходит ресуспендирование Hg из донных отложений, из-за электростатического взаимодействия растворенной ртути с коллоидными частицами $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ и органического вещества. [12]. На расстоянии 3 км от впадения дренажного ручья (т. 8, рис. 1) доля Hg(РК) изменяется не значительно, относительно предыдущей точки за все периоды исследований и составляет 63-65 % от общего содержания. На расстоянии в 5-км от места впадения дренажного ручья (т. 9, рис. 1) происходит снижение общей Hg. Однако, Hg(VЗ) сильно различается: в I период доля данной формы (62 %) выше, чем во II период (до 25 %).

Содержание Hg_{org} и Hg_{inorg} во взвеси сопоставлено с количеством C_{org} и $C_{неорг}$ в водах р. Ур и КДР (рис. 2). Во взвеси всех опробованных точек установлено преобладание Hg_{org} (до 97 %; рис. 2). Это значительно выше, чем обычно установлено в речных системах, где химические формы ртути распределяются следующим образом – 10-30 % приходится на Hg(0), Hg(II)_{неорг.} – 40-60 % и менее 40 % это CH_3Hg^+ [5].

В р.Ур выше впадения КДР (т. 1, рис. 2) доля Hg_{org} высока (92 %), при довольно низком C_{org} в воде (39 %). В карьере (т. 9, рис. 2) доля Hg_{org} ниже (66 %), чем в предыдущей точке. Доля Hg_{org} во взвеси КДР наибольшая (96-97 %) среди всех точек опробования при минимальном $C_{неорг}$ и максимальном C_{org} в воде (т. 3, 4, рис. 2). В месте слияния дренажного ручья с водами реки (т. 6, рис. 2) доля Hg_{org} снижается до 78 %, чем в КДР и даже, чем в водах реки выше впадения КДР. Такое соотношение форм нахождения сохраняется до 5 км после впадения КДР.

Установлено зависимость содержания $C_{\text{неорг}}$ и $Hg_{\text{неорг}}$ во взвеси реки Ур, то есть при увеличении $C_{\text{неорг}}$ возрастает количество $Hg_{\text{неорг}}$ (рис. 2, т. 1 - 2 и т. 4-6). Это обусловлено образованием карбонатных комплексов со Hg которые, легко образуются при pH 7-9 [8].

Сравнение наших данных с данными об условиях протекания реакции метилирования (pH от 0 до 12 и наличие растворенного органического вещества в воде) [8], показывает, что метилирование Hg возможно во всех точка и основным источником поступления ртути является КДР (рис. 2).

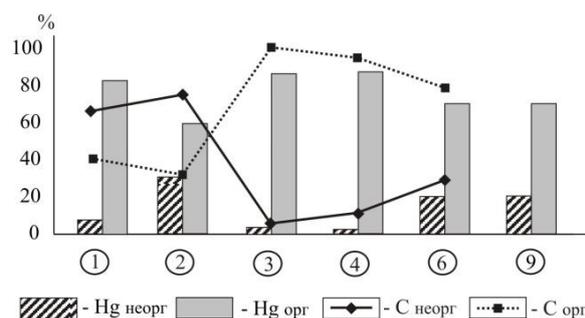


Рис. 2. Распределение форм нахождения Hg ($Hg_{\text{неорг}}$ and $Hg_{\text{орг}}$) во взвеси р.Ур и КДР, где 1 – р.Ур до впадения КДР, 2 – карьер, 3 и 4 – КДР, 6 – слияние КДР и р.Ур, 9 – р.Ур в 5 км от впадения КДР

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение гидрологических характеристик КДР (pH, минерализация, основного ионного состава) способствовало увеличению как общей Hg в 3 раза, так и ее (РК) реакционной формы. Установлено преобладание $Hg_{\text{орг}}$ во взвеси всех исследуемых точках. Максимальное ее количество во взвеси (до 97 %) образуется в кислом дренажном ручье, который и является основным поставщиком CH_3Hg^+ в реку Ур.

Работа проведена в «ЦКП многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН» при поддержке гранта РФФ 18-77-10056.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варшал Г.Л., Баучидзе Н.С. Исследование существующих форм ртути (II) в поверхностных водах. // ЖАХ - Т.38 - вып. 12. - 1983.- С. 2155-2167.
2. Густайтис М.А., Мягкая И.Н., Лазарева Е.В., Шуваева О.В. Трансформация форм ртути в потоке рассеяния высокосульфидного хвостохранилища. // Материалы второго международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты» 21-25 сентября, Новосибирск, Россия – 2015. - С. 118-122.

3. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах – Новосибирск: Наука, 2000. – 222с.
4. Мягкая И.Н., Сарыг-оол Б.Ю., Лазарева Е.В., Ищук Н.В., Жмодик С.М. Формы нахождения золота и серебра в рудах Ново-Урского месторождения // Металлогения древних и современных - № 2,3 - 2017.- С. 171-176.
5. Beckers F., Rinklebe J. Cycling of mercury in the environment: Sources, fate, and human health implications: A review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, - 47:9, - 2017, - P. 693-794, DOI: 10.1080/10643389.2017.1326277
6. Bigham J.M. Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation. Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes In Jambor, J.L. and Blowes, D.W. (Eds.): Waterloo, Ontario, Canada, Mineralogical Association of Canada, Short Course – 1994, - Series 22. - P. 103-132.
7. Dutrizac J. E., Jambor J. L. Jarosites and their application in hydrometallurgy. // Reviews in Mineralogy and Geochemistry - 40(1), - 2000, - P. 405-452.
8. Johannesson K, Stetzenbach K, Hodge VF, Lyons WB Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: assessing the role of carbonate and phosphate ions. // Earth and Planetary Science Letters. - Vol. 139. - 1996. - P. 305–319.
9. Nagase H., Ose Y., Sato T. Methylation of mercury by humic substance in an aquatic environment // sci. Total Environ – 1982. – Vol. 25. - №2- P. 133-142.
10. Moncur M.C., Ptacek C.J., Hayashi M., Blowes D.W., Birks, S.J. Seasonal cycling and mass-loading of dissolved metals and sulfate discharging from an abandoned mine site in northern Canada. // Appl. Geochem. - 41. - 2014. – P.176–188.
11. Myagkaya, I.N., Lazareva, E.V., Gustaytis, M.A., Zhmodik, S.M., 2016b. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 1: migration in water flow. J. Geochem. Explor. 160. P. 16-30.
12. Sarkar D., Essington M.E., Mirsa K.C. Adsorption or mercury (II) by variable charge surface of quartz and gibbsite. // Soil science Society of America Journal. - Vol.63. - 1999. - P. 1626-1636.
13. Sevillano G.C., Rebollar M.C., Viñals Olià J. Presencia en Localidades Españolas de Perroudita, $Hg_5Ag_4S_5(I,Br)_2Cl_2$, un Mineral "Raro" que Es Probablemente Frecuente // Conference: MACLA: Revista de la Sociedad Española de Mineralogía.- 2011. - №. 15. - P. 45-46.
14. Skyllberg, U., Qian, J., Frech, W., Xia K., and Bleam W. F. Distribution of mercury, methyl mercury and organic sulphur species in soil, soil solution and stream of a boreal forest catchment. // Biogeochemistry - № 64. – 2003. - P.53–76.
15. Xu G., Li, P., Lu K., Tantaia Z., Zhanga J., Rena Z., Wangb X., Yua K., Shia P., Chenga Y. Seasonal changes in water quality and its main influencing factors in the Dan River basin. // Catena. - Vol.173. - 2019. - P. 131-140.

Исследование возможности удаления тяжелых металлов из растворов, фильтрующихся через толщу хвостов Джидинского горно-обогатительного комбината

Дабаева В.В., Плюснин А.М., Жамбалова Д.И.

*Геологический институт Сибирское отделение Российской академии наук, г. Улан-Удэ, Россия,
E-mail: dv.viktoriya@geo.stbur.ru*

АННОТАЦИЯ: В статье представлены результаты экспериментального исследования возможности удаления тяжелых металлов из растворов, фильтрующихся через толщу хвостов Джидинского ГОКа. Выявлено, что в результате реакции гидролиза этих солей (в основном сульфата железа) формируется кислая среда, образуются гидроокислы металлов и в растворе накапливается сульфат-ион, что усиливает миграцию тяжелых металлов как внутри хвостохранилища, так и за его пределы. В качестве нейтрализующего реагента предложен известняк. Рассмотрены разные способы добавки известняка к техногенным пескам.

Применение известняка 0,5-1 мм путем его добавления к техногенным пескам позволяет достичь повышения pH растворов до 5,3. В этих условиях сократилось содержание в растворе ряда элементов.

Investigation of the possibility of removing heavy metals from solutions filtered through the thickness of the tailings of the Dzhidinsky mining and processing plant

Dabaeva V.V., Plyusnin A.M., Zhambalova D.I.

*Geological Institute of Siberian branch of the Russian academy of sciences, Ulan-Ude, Russia,
E-mail: dv.viktoriya@geo.stbur.ru*

ABSTRACT: The article presents the results of an experimental study of the possibility of removing heavy metals from solutions filtered through the thickness of the tailings of the Dzhidinsky GOK. It was found that as a result of the hydrolysis reaction of these salts (mainly iron sulfate), an acidic environment is formed, metal hydroxides are formed and a sulfate ion accumulates in the solution, which increases the migration of heavy metals both inside the tailings pond and outside it. Limestone is proposed as a neutralizing reagent. Different ways of adding limestone to man-made sand are considered.

The use of 0.5-1 mm limestone by adding it to man-made sand makes it possible to increase the pH of solutions to 5.3. Under these conditions, the content of a number of elements in the solution was reduced.

ВВЕДЕНИЕ

Геохимические исследования дренажных вод рудных месторождений в последние годы получили достаточно широкое развитие. Связано это в основном с экологическими проблемами, возникающими в горнодобывающих районах и вызывающими необходимость оценки дренажных стоков месторождений как источника техногенного преобразования природной среды [1,2,3]. Формирование кислых дренажных вод и миграция загрязняющих компонентов определяется физико-химическими процессами метаморфизации инфильтрационных вод (растворение отходов, десорбция пород зоны аэрации) [5]. На территории разработки рудных месторождений активизируются процессы выветривания горных пород, что связано с их дроблением в процессе добычи и переработки. В хвостах, как основной окислитель, выступает молекулярный кислород. Проникая в породу из атмосферы, он вступает во взаимодействие и окисляет некоторые минералы, а именно пирит и пирротин. Кроме него, окислителями являются также Fe^{3+} и S^{6+} [7].

Продукты выветривания попадают в поверхностные и подземные воды. В результате этого

возрастает их минерализация, в растворе накапливаются токсичные элементы. Данная проблема актуальна во всем мире, в частности в России.

В настоящее время на территории, прилегающей к бывшим обогатительным фабрикам и г. Закаменск, для которого Джидинский вольфрамомолибденовый комбинат был градообразующим предприятием, расположены массивы техногенных песков – отходов обогатительного производства, общая масса которых составляет более 40 млн. т. Вольфрамовые руды перерабатывались по флотогравитационной схеме [4]. Целью данной работы является экспериментальное исследование возможности удаления тяжелых металлов из растворов, фильтрующихся через толщу хвостов Джидинского вольфрамомолибденового комбината (ГОКа).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах использовались пески из хвостохранилища намывного типа. Особенностью геологического строения этой территории является приуроченность к границе двух региональных геологических структур, представленных карбонатно-терригенными толщами ниж-

него палеозоя Джидинского синклиория и интрузивами гранитоидов Модонкульского массива. Граница между ними приурочена к днищу долины рч. Барун-Нарын. Вдоль нее развиты породы, характерные для крупных региональных долгоживущих разломов – пластины пород ультраосновного состава, мелкие тела гранитоидов расположенные среди интенсивно смятых и рассланцованных осадочно-вулканогенных пород [6].

По минеральному составу пески представлены кварцевыми песчаниками. Кварц и полевой шпат от общей массы составляет 80 - 90%, с примесью зерен пирита 5-15% гюбнерита и шелита до 5%, на долю темноцветов приходится 1%. Среди темноцветов присутствуют амфибол, эпидот, флюорит, апатит. Хвосты представляют собой измельченную массу, что делает возможным их вторичную переработку. Накопленные пески за длительный срок их складирования (более 60 лет, учитывая время функционирования ГОКа и период после консервации по настоящее время) подверглись значительной эрозии.

Проведено несколько серий экспериментов по вымыванию растворенного вещества и взаимодействию кислых вод с известняком. В качестве нейтрализатора в работе был выбран известняк месторождения Зун-Нарын, который располагается вблизи Джидинского техногенного месторождения. Нейтрализующий материал был издроблен и просеян через сита с отбором фракций 0,1-0,5 мм, 1-3 мм. Содержание сульфатных ионов определено турбидиметрическим методом. Для изучения микроэлементного состава фильтрующихся растворов использовался атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой. Для изучения образовавшихся в процессе эксперимента минералов под бинокляром отбирались измененные зерна известняка и тонкая фракция рыхлых новообразований, которая накапливалась на дне контейнера и в слое известняка в аналитическом центре Геологического института СО РАН.

Одна экспериментальная установка представляет собой контейнер размером 420x320x165 с отводящим краном. Загрузку из песка и известняка помещали в контейнер двумя способами. При проведении экспериментов первым способом, 5% (по массе) известняка равномерно распределяли по всей толщe песка; второй способ распределения известняка предполагал его размещение в нижней части толщe песка в виде слоя. Толщина слоя известняка составляла 2 см, песка – 6 см. Для выявления нейтрализующего эффекта известняка и снижения в результате

этого миграционной способности элементов один контейнер заполнялся только песком.

Другая установка представляет собой емкость объемом 12л, в нижней части которой имеется отверстие с патрубком. На патрубок крепится трубка с внутренним диаметром 12 мм. Трубка собирается из отдельных звеньев длиной 20 см. В емкость помещается песок из хвостохранилища. В трубке размещается нейтрализующий реагент.

Емкость и трубка разделены стекловатой, которая препятствует перемещению твердого материала током воды из емкости в трубку.

При проведении экспериментов дистиллированная вода распыляется на поверхность песка, просачивается через всю толщу, растворяет подготовленные к миграции химические элементы и соединения, затем через отверстие попадает в трубку, где растворенные вещества реагируют с реагентом и адсорбентом.

При проведении экспериментов для смачивания всей толщe песка в емкости потребовалось 2500 мл воды. Вода на поверхность песка распылялась порциями по 100 мл, после насыщения пор водой, вода стала поступать в реакционную трубку, из которой производился отбор проб для определения pH и концентрации микроэлементов в растворе. Всего было пропущено в каждом эксперименте по 3600 мл воды, отобрано по 11 проб воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментах использовались разные фракции известняка, что оказывало влияние на формирование кислотных условий среды в реакционной колонке при инфильтрации растворов.

При фильтрации вод через толщу песка формируются растворы с низким значением pH. Как нами было установлено лизиметрическими исследованиями pH вод в хвостохранилище Джидинского ГОКа составляет 1,8-3,4. Низкое значение pH обусловлено серной кислотой.

В фильтрате фиксируется высокое содержание сульфат-иона. Концентрация этого иона в фильтрующемся растворе возрастает быстро, в течение нескольких минут, пока вода проходит через экспериментальную установку. При установлении pH 2,61 содержание сульфат иона достигает 3284 мкг/дм³. По нашему мнению рост концентрации сульфата происходит за счет растворения сульфатных, гидросульфатных солей металлов – продуктов разложения сульфидных минералов, которые накопились в толщe хвостов переработки за длительное время хранения песков в окислительной обстановке. В результате реакции гидролиза этих солей

(в основном сульфата железа) формируется кислая среда, образуются гидроксиды металлов и в растворе накапливается сульфат-ион.

Результаты определения микроэлементного состава растворов выщелачивания показали, что содержания тяжелых металлов достигают очень высоких значений, которые превышают фоновые значения на несколько математических порядков. В частности, медь, цинк, свинец, железо, никель, кобальт, хром (табл.1).

В потоке фильтрующихся растворов через пески интенсивнее всего мигрируют цинк и железо, медь и марганец, легко подвижны кобальт и никель. Свинец, хром присутствуют в растворах в меньших концентрациях. Среди наиболее токсичных элементов следует обратить внимание на кадмий, содержание которого коррелирует с цинком. В экспериментах достигаются значения концентрации, которые превышают предельно допустимые значения для вод питьевого назначения в сотни раз.

Таблица 1. Состав растворов, фильтрующихся через контейнер, заполненным песком из хвостохранилища ДВМК (толщина слоя 6 см)

| Элемент | Cu | Zn | Pb | Fe | Ni | Co | Cr |
|------------|---------------------|-------|-----|--------|-----|------|----|
| | мкг/дм ³ | | | | | | |
| Содержание | 3350 | 32830 | 190 | 104910 | 660 | 1080 | 30 |

Применение известняка 0,5-1 мм путем его добавления к техногенным пескам позволяет достичь повышения pH растворов до 5,3. В этих условиях сократилось содержание в растворе ряда элементов. Содержания тяжелых металлов немного снизились – медь -114; цинк -103; свинец -15 мкг/мл.

Проведенные нами экспериментальные исследования по вымыванию растворенного вещества из вод, показали, что вся толща техногенных песков хвостохранилища, представляет собой агрессивную среду, воды активно взаимодействуют с рудной минерализацией и вмещающими руду горными породами. В результате этого взаимодействия образуются растворы, обогащенные многими химическими элементами. Изменение pH в сторону увеличения приводит к изменению миграционных способностей ряда элементов.

Изменение способа добавления известняка к пескам влечет за собой изменение микровключений на поверхности зерен известняка. В случае применения известняка для нейтрализации кислых вод путем создания отдельного его слоя, на поверхности кальцита формируются минеральные фазы разного состава.

Экспериментальные исследования взаимодействия кислых вод с известняком проводились на двух экспериментальных установках. Первоначально известняк помещался на дно ванночек, а сверху размещались пески из хвостохранилищ. Сверху пропускалась вода. В этой серии экспериментов в толщу известняка, наряду с образующимися минералами при взаимодействии агрессивных растворов с известняком, попадали минералы, перенесенные движущимся потоком воды из выше лежащих песков. Поэтому при анализе на электронном микроскопе в толще известняка было выявлено ряд эндогенных и образовавшихся гидротермальным путем минералов. Когда нами были выявлены эти недостатки в эксперименте, была создана другая установка, которая позволила исключить попадание первичных минералов в среду новообразований.

Как показали исследования на электронном микроскопе, преобладающей формой минералов, образующихся на поверхности прореагировавшего известняка, являются сульфаты. Из раствора при взаимодействии с кальцитом, на его поверхности интенсивно кристаллизуется ангидрит с размером зерен до 70 мкм, который окружен оксидами железа и включениями портландита. Здесь же в микрокристаллической массе среди гидроксидов кальция отмечается пирит с размытой поверхностью. Он вымыт током движущегося раствора из песков.

На поверхности частично преобразованного зерна известняка выделяется образование гипса, представленное прозрачным удлиненным кристалликом размером 4 мкм. Кальций в этом новообразовании частично замещается железом. Примесными компонентами являются алюминий (Al - 0,91%), калий (K - 0,35%). Среди рыхлой массы на поверхности частично прореагировавшего с раствором известняка выделяется пирит с размером зерна 6 мкм.

Новообразования, представленные тонкой взвесью, содержат пластинчатый гипс трещиноватой текстуры, флюорит размером 5 мкм, здесь встречается фенацит в виде тонкослойной пленки, окруженной сернокислым железом с примесями свинца. Среди рыхлой аморфной массы выделяется кристалл пирита, шеелита с примесью рения, фтора.

Изучение изменений известняка под микроскопом в режиме VP, показало, что при достижении pH значения 5,33 происходит связывание цинка, кадмия, серы, в оксидной форме железа. При взаимодействии с кислой водой на поверхности зерен карбоната формируются сульфаты железа, гидроксид кальция (портландит), что обусловлено процессом кристаллизации их при нейтрализации раствора вблизи поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено, что в растворах выщелачивания фиксируется высокое содержание сульфат-иона. Концентрация этого иона в фильтрующемся растворе возрастает быстро, в течение нескольких минут, пока вода проходит через экспериментальную установку. По нашему мнению рост концентрации сульфата происходит за счет растворения сульфатных, гидросульфатных солей металлов – продуктов разложения сульфидных минералов, которые накопились в толще хвостов переработки за длительное время хранения песков в окислительной обстановке. В результате реакции гидролиза этих солей (в основном сульфата железа) формируется кислая среда, образуются гидроокислы металлов и в растворе накапливается сульфат-ион. Экспериментально установлено, что нейтрализация кислых вод приводит к резкому ограничению миграционной способности многих химических элементов в толще хвостов отходов горно-обогатительных комбинатов. Как показали исследования на электронном микроскопе, преобладающей формой минералов, образующихся на поверхности прореагировавшего известняка, являются сульфаты. Помимо железа на известняке осаждается ряд других тяжелых металлов, в особенности цинк, кадмий. В качестве нейтрализующего реагента наиболее эффективен известняк, который может вноситься в виде рассеянной по всей толще добавки или в виде хорошо проницаемого для воды слоя.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту IX.137.1.4. № гос. рег. АААА-А17-117021310076-3 и РФФИ № 15-45-04056 р_сибирь_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бактыбаева З.Б., Ямалов С.М., Кулагин А.А. Анализ миграционных потоков тяжелых металлов в речных экосистемах Башкирского Зауралья // Известия Самарского научного центра Российской академии наук – 2015. – Т. 17. – № 6-1. – С. 45-50.
2. Глотова Л. П. Геоэкологические следствия эксплуатации месторождений подземных вод на Северо-Востоке России // Фундаментальные и прикладные проблемы гидрогеологии: материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России, г. Якутск, 22 – 28 июня 2015 г. / Институт мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, Институт земной коры СО РАН, Государственный комитет по инновационной политике и науке РС(Я) и др.; [отв. ред.: д.г.-м.н. С. В. Алексеев, д.г.-м.н., проф. В. В. Шепелёв]. – Якутск: Изд-во Института мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, 2015. – С. 204-208.
3. Грязнов О.Н., Елохина С.Н. Геоэкологические проблемы горнопромышленного техногенеза на Урале // Известия Уральского государственного горного университета. – 2017. – № 2 (46). – С. 28-33.
4. Дабаева В.В., Плюснин А.М. Экспериментальное исследование миграции и высаживания цветных и редкоземельных элементов в толще хвостов переработки Джидинского ГОКа // Научно-исследовательские публикации / сборник статей по материалам международной научно-практической конференции «Природа, экология и народное хозяйство». – Воронеж, 2015. – Т.1. – №2(22). – С. 47-52.
5. Куликова М.А. Обоснование необходимости формирования защитного экрана для отсыпки отвалов при разработке месторождений // Записки Горного института. – Т.203. – 2013. – С. 185-189.
6. Смирнова О.К., Плюснин А.М. Джидинский рудный район (проблемы состояния окружающей среды). – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. – 181 с.
7. Трухачев В.В. Влияние гипергенных процессов на преобразование рудного вещества участка Кавказ (Бодайбинский район, Иркутская область) // Вестник ВГУ. – 2011. – № 1. – С. 249-254.

Распределение элементов в донных отложениях озер Бурятии

Дампилова Б.В., Жамбалова Д.И.

Геологический институт Сибирского отделения РАН, г. Улан-Удэ, Россия, bdampilova@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Впервые проведено сравнительное изучение химического состава и определение подвижных форм элементов донных отложений пресных и минеральных озер. В работе представлены результаты определения обменной, восстанавливаемой и окисляемой форм нахождения элементов в донных отложениях озера Гусиное, Белое, Сульфатное и Шанталык. Выявлено влияние биогенных процессов, выщелачивание пород и внешних источников поступления веществ на процесс накопления элементов в осадках. В донных отложениях минеральных озер преобладает количество окисляемых и подвижных форм. В пресном водоеме преобладает остаточная и восстановительная формы.

Distribution of elements in bottom sediments of lakes in Buryatia

Dampilova B.V., Zhambalova D.I.

Geological Institute, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan -Ude, Russia, bdampilova@mail.ru

Abstract: For the first time, a comparative study of the chemical composition and determination of the mobile forms of elements of bottom sediments of fresh and mineral lakes was carried out. The paper presents the results of determining the exchange, renewable, and oxidizable forms of elements in the bottom sediments of Lake Gusinoye, Beloye, Sulfatnoye, and Shantalyk. The influence of biogenic processes, leaching of rocks and external sources of input of substances on the process of accumulation of elements in sediments is revealed. In the bottom sediments of mineral lakes, the amount of oxidizable and mobile forms predominates. In fresh water, the residual and reducing forms prevail.

ВВЕДЕНИЕ

Донные отложения озёр весьма разнообразны по своим гидрохимическим особенностям в зависимости от происхождения и вида водоема. Интенсивность формирования, мощность, гранулометрический и химический состав донных отложений зависят от физико-географических условий бассейна и совокупности процессов, которые происходят в самих водоёмах и хозяйственной деятельности человека. Основная часть загрязняющих веществ в экосистемах из воды переходит в донные отложения, в результате чего грунты часто содержат высокие концентрации загрязняющих веществ, в то время как их концентрация в воде может и не быть повышенной. Данный факт объясняется тем, что донные отложения имеют свойство аккумулировать различные вещества, способствуя самоочищению водной среды. Однако при большом избытке загрязняющих веществ они могут представлять угрозу водоему, как источник вторичного загрязнения. Процесс накопления в водоёмах поступающих взвешенных частиц и растворенных элементов играет важную роль в формировании донных отложений. Поступающие вещества бывают внутреннего происхождения – продукты разрушения берегов; породы, слагающей чашу водоема; подземные источники воды; элементы, выпадающие из раствора; остатки отмерших гидробионтов и внешнего происхождения – стоки грунтовых и сточных вод; частицы, привнесенные ветром.

Минерализация воды оказывает непосредственное влияние на состав и характер озерных накоплений. По степени минерализации, химическому составу и гидрохимическому режиму водоемы также имеют различия между собой. На химический состав воды оказывают влияние притоки рек, сток поверхностных вод и подземное питание, а также геологическое строение водоема. Так, воды непроточных озер по сравнению с проточными в значительном количестве содержат хлорид- и сульфат-ионы [1]. Для сравнения химического состава донных отложений нами были изучены в данной работе озера с различными гидрохимическими условиями формирования вод. Рассмотрены озера Гусиное, Шанталык, Сульфатное и Белое. Котловина Гусинога озера сложена изверженными породами – гранитами и эффузивами триаса и верхнего палеозоя, гнейсами и кварцитами докембрийского возраста, осадочными породами и рыхлыми четвертичными образованиями, а также аллювиальными донными отложениями [2]. Озеро Гусиное является одним из самых крупных пресных водоемов на юге Бурятии. Оно относится к слабо проточным озерам и имеет рыбохозяйственное значение. С момента освоения Холбольджинского угольного месторождения (1961 г), запуска Гусиноозерской ГРЭС (1976 г), строительства железной дороги вдоль всего западного побережья озера водоем интенсивно подвергается техногенному воздействию.

Озеро Шанталык сформировано голоценовыми отложениями аллювиального генетического типа. По своему происхождению это озеро-старица или провал. Донные отложения озера представлены алевритовыми и пелитовыми илами, мелкими песками и крупным гравием [1]. Воды озера характеризуются высокими содержаниями нитратов, фосфатов, железа и двуокиси кремния, которые, по мнению авторов, вымываются из донных отложений. Вода озера является гидрокарбонатной с большим количеством органического вещества. На озеро антропогенное влияние не оказывается, ведется любительский отлов рыбы.

Сульфатное озеро является типичным представителем соленых сульфатных озер континентального типа, имеет повышенную минерализацию воды. Озеро в 17-м веке использовалось в производстве поваренной соли, минеральных красок и квасцов, велась добыча сульфатов. В настоящее время на озере осуществляется любительский лов рыбы.

Минеральное содовое озеро Белое является непроточным с подземным источником питания за счет близко залегающих грунтовых минерализованных вод. Вода в озере сульфатно-натриевого типа. В донных отложениях озера обнаружены активно развивающиеся алкалофильные гетеротрофные бактерии разлагающие органические вещества [3].

Уменьшение концентрации неорганических соединений в воде дифференцируется в зависимости от их химической природы. Так, соединения железа, марганца, алюминия, хрома и некоторых других металлов подвергаются либо окислению, после чего в форме гидратов окислов они осаждаются на дно, либо сорбции на минеральных естественных взвешках с последующей седиментацией. Свободные кислоты и щелочи нейтрализуются за счет естественной буферности воды водоемов. Соединения биогенных элементов извлекаются в процессе фотосинтеза водными растениями. Некоторые минеральные вещества и особо устойчивые к окислению органические соединения остаются в водоеме в растворенном состоянии. Забайкалье характеризуется преобладанием процессов испарения с поверхности земли над количеством выпадающих в течение года атмосферных осадков. Большое значение в формировании химического состава природных вод имеет геологическое строение местности, которое определяет гидрохимический тип воды и ее химический состав воды. Этому способствуют процессы физического и химического выветривания, овражной и склоновой эрозии, абразия и оползни. Эти геодинамические процессы по-

ставляют материал в реки и озера, что ведет при выщелачивании к увеличению минерализации воды.

В настоящей работе впервые определены содержания и формы нахождения меди, цинка, хрома, свинца, никеля, железа, марганца в донных отложениях различных по типу (происхождению) озер по современному методу последовательного экстрагирования химических элементов в статическом режиме с использованием стандартного образца.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе были использованы образцы донных отложений трех типов озер: пресное озеро Гусиное, минеральные сульфатные озера Сульфатное и Белое, пресное озеро Шанталык со склонностью преобразования в озеро содово-натриевого типа. Химический состав воды в озерах представлен в работе [6]. Оценка качества донных отложений была произведена с помощью статического метода фракционирования форм элементов BCR (Community Bureau of Reference) [4]. Данный метод позволяет определить формы нахождения элементов, связанных с конкретными фазами донных отложений, путем их извлечения из пробы различными реагентами. В настоящее время разработанный метод является стандартом для фракционирования соединений тяжелых металлов в донных отложениях и почве в Европе. Наряду с исследованными образцами анализировался стандартный образец BCR-701 с аттестованным содержанием экстрагируемых форм Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn. Были выделены геохимические фракции форм нахождения тяжелых металлов: 1 – ионообменная водо- и кислоторастворимая (в эту фракцию концентрируются металлы, адсорбированные на поверхности глинистых частиц и легко переходящие в раствор при изменениях pH, а также карбонатные формы), 2 – оксидов железа и марганца (эти поглотители металлов нестабильны при дефиците кислорода), 3 – органических веществ и сульфидов (освобождение растворимых металлов из этой фракции возможно в окислительных условиях), 4 – остаточная фракция.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ химического состава образцов выявил, что донные осадки озера Шанталык по сравнению с другими образцами имеют высокие валовые содержания $Zn > Cr > Cu > Ni > Pb$ (табл. 1). Вода в озере имеет минерализацию всего 76,6 мг/л, что в 3 раза меньше чем в озере Гусиное (230 мг/л). Возможно, это связано с процессами, происходящими в водоеме. Озеро, за-

иленное и имеет наибольшую глубину всего 1 м. Оно образовано в результате тектонических разломов, в которых вода обогащается медью, цинком, кадмием. Вследствие биогенных процессов и небольших количеств углекислого газа и кислорода щелочноземельные элементы не выпадают из раствора, что способствует формированию вод содово-натриевого типа. [5]. Таким образом, вследствие всех этих процессов, донные отложения озера Шанталык, вероятно, продолжительное время аккумуляровали в себе тяжелые металлы и другие элементы. Разложение растительных остатков и деятельность микроорганизмов способствовали накоплению элементов в иле озера. Поэтому в настоящее время наблюдаются повышенные содержания тяжелых металлов в донных осадках. В озере Гусиное и сульфатных водоёмах количество тяжелых металлов по сравнению с

озером Шанталык значительно ниже и их содержание убывает в другой последовательности $Zn > Cr > Ni > Cu > Pb$. При этом в донных отложениях озера Гусино обнаружены данные элементы в большем количестве, чем в минеральных озерах Сульфатное и Белое. Данное различие между солеными и пресными озерами ранее указывалось в работе [6]. В донных отложениях соленых озер преобладают осадки, формирующиеся в водоеме. Повышенные значения тяжелых металлов в донных отложениях озера Гусино, вероятно связано с интенсивным техногенным воздействием промышленных и хозяйственных объектов (ГРЭС; очистные сооружения города Гусиноозерск; железная дорога и станции; закрытый Холбольджинский угольный разрез и т.п.).

Таблица 1. Валовое содержание элементов (мг/кг) в анализируемых образцах донных отложений (n=3, P=0,95).

| озеро | Zn | Cr | Cu | Ni | Pb | Fe | Mn |
|------------|------|------|------|------|------|-------|-----|
| Шанталык | 405 | 299 | 269 | 98,6 | 30,6 | 31020 | 670 |
| Гусиное | 74,2 | 43,6 | 25,4 | 30,2 | 4,3 | 30140 | 434 |
| Белое | 47,2 | 27,4 | 10,2 | 14,2 | 2,2 | 16312 | 754 |
| Сульфатное | 20,8 | 14,8 | 5,1 | 29,8 | 3,4 | 5708 | 233 |

Анализ диаграмм распределения элементов по формам выявил следующее. В донных отложениях озера Гусино преобладает остаточная форма элементов. Так значения Fe, Cr, Ni, Cu и Mn достигают 65% и выше (рис.). Количество обменных форм не превышает 10%. При этом высока доля восстанавливаемой фракции, показывающей количество элементов связанных с оксидами Fe и Mn. Значение Pb и Zn в данной форме достигает 36 и 56% соответственно. В случае изменения восстановительных процессов в водоеме (активизации процессов застоя, гниения, разложения и прочее) произойдет высвобождение элементов связанных с оксидами марганца и железа и тяжелые металлы перейдут в обменную форму. В таком виде они будут представлять потенциальную опасность для окружающей среды.

В донных отложениях озер Шанталык, Белое и Сульфатное по сравнению с озером Гусино доля окисляемых и обменных форм больше. Содержание тяжелых металлов в окисляемой форме находится в пределах 9-39%. В данных образцах выявлены большие количества обменных форм Ni, Mn и Pb. Диаграммы озер Белое и Сульфатное имеют схожий тип. В окисляемой форме меди по 36%, остальные тяжелые металлы в пределах 9-26%. Подвижных форм тяжелых металлов в пробах 4-19%. Озеро Шанталык отличается большим количеством

обменных форм металлов. Их значение составляет 7-25%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пресные и минеральные озера различаются по содержанию форм элементов в донных осадках. На процесс накопления элементов в осадках оказывают влияние биогенные процессы, выщелачивание пород и внешние источники поступления веществ. В донных отложениях минеральных озер преобладает количество окисляемых и подвижных форм. В пресном водоеме преобладает остаточная и восстановительная формы. Причиной высоких валовых содержания элементов в донных отложениях озера Шанталык, вероятно являются геологическое строение водоема и активно протекающие биогенные процессы.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту IX.137.1.4. № гос. рег. АААА-А17-117021310076-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обожин В.Н., Богданов В.Т., Кликунова О.Ф. Гидрохимия рек и озер Бурятии. – Новосибирск: Наука, 1084. – 151 с.
2. Колдышева Р.Я. Многолетнемерзлые породы // Гидрогеология СССР. Т. XXII. Бурятская АССР. М.: Недра, 1970. – С. 67.

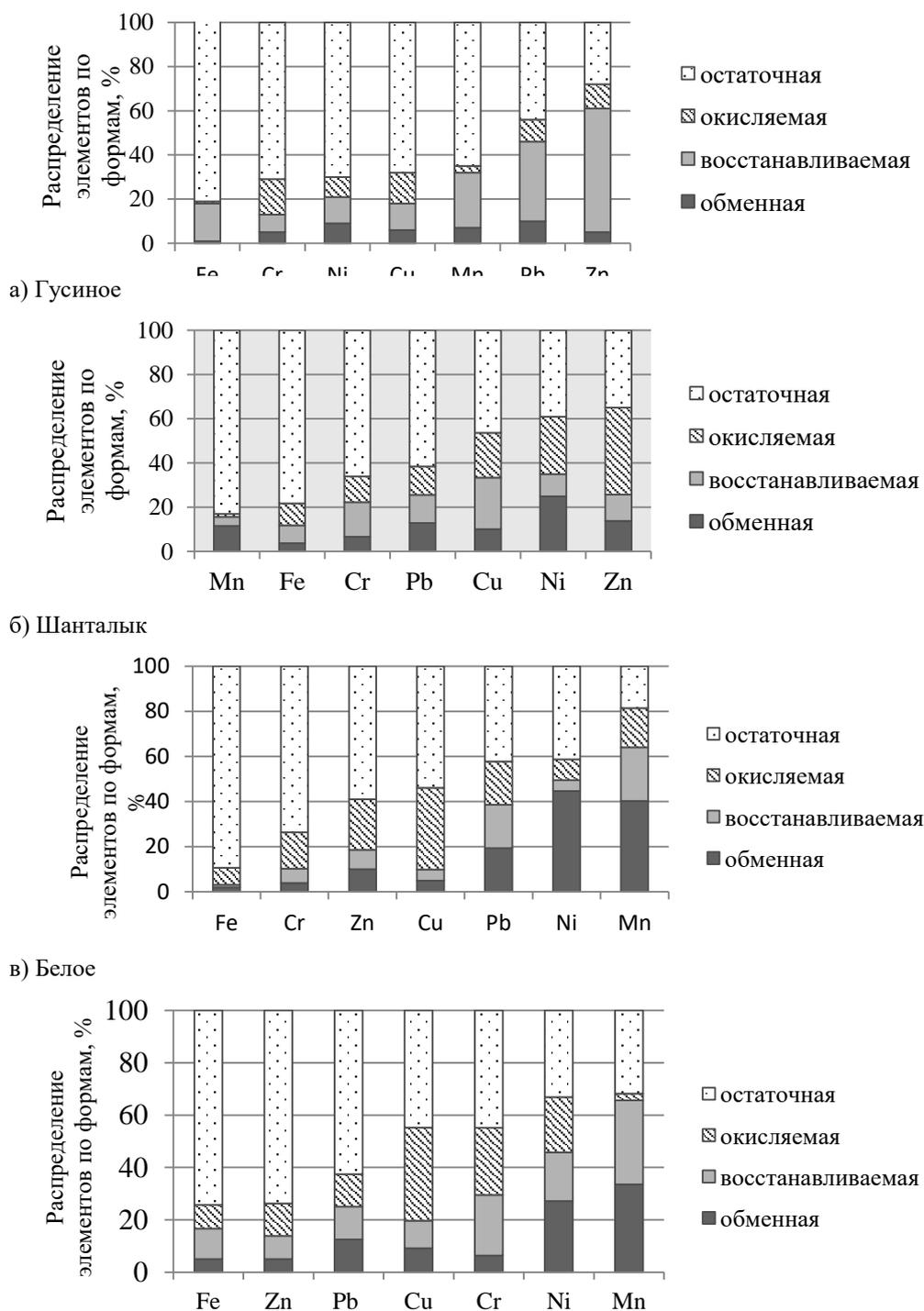
3. Цыренов Б.С., Дамбаев В.Б., Абидуева Е.Ю. Микробиологическая и гидрохимическая характеристика озера Белое (Оронгойское) // Вестник БГУ, 2008. – № 4. – с. 92-95

4. Whalley C., Grant. A. Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment // *Analyt. Chem. Acta.* 1994. – V. 61. – P. 2211-2221.

5. Перязева Е.Г., Плюснин А.М., Гармаева С.З., Будаев Р.Ц., Жамбалова Д.И. Особенности

формирования химического состава вод озер восточного побережья Байкала // *География и природные ресурсы.* № 5, 2016. – с. 49-59.

6. Плюснин А.М., Хажеева З.И., Санжанова С.С., Перязева Е.Г., Ангахаева Н.А. Сульфатные минеральные озера Западного Забайкалья: условия образования, химический состав воды и донных отложений. DOI: 10.15372/GiG2019154.



г) Сульфатное

Рис. 1. Распределение элементов по формам в донных отложениях озер

Изменение гидрохимического режима озера Гусиное под воздействием угледобывающего производства

Жамбалова Д.И., Плюснин А.М., Чернявский М.К., Перязева Е.Г., Украинцев А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Сибирского отделения Российской Академии Наук, Улан-Удэ, Россия, E-mail: dachima@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены изменения химического состава воды озера Гусиное в районе расположения отходов угледобывающего производства произошедшие за 20 лет. Показано, что произошло увеличение минерализации воды озера и изменению соотношения между макрокомпонентами. В анионном составе значительную роль стал играть сульфат-ион.

Changing the hydrochemical regime of lake Gusinoe under the influence of coal mining

Zhambalova D.I., Plusnin A.M., Chernyavskii M.K., Peryazeva E.G., Ukraintsev A.V.

Geological Institute of the Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia, dachima@mail.ru

ANNOTATION: The paper considers changes in the chemical composition of the water of lake Gusinoe in the area of coal mining waste that occurred over 20 years. It is shown that there was an increase in the mineralization of lake water and a change in the ratio between macro components. In the anionic composition, the sulfate ion began to play a significant role.

ВВЕДЕНИЕ

Озеро Гусиное используется для хозяйственно-питьевого водоснабжения населения города Гусиноозерск, численность которого в 2019 г достигала 24600 человек. Гусиное озеро является одним из крупнейших пресных озер Западного Забайкалья. Средний многолетний объем водных масс составляет 2,40 км³, озеро занимает площадь около 165 км², средняя глубина 15 м, максимальная глубина 25 м. Длина озера 24,8 км, максимальная ширина 8,5 км, минимальная - 5,1 км, длина береговой линии - 62 км [2]. Озеро относится к слабопроточным. Водосборная площадь бассейна озера равна 924 км². Питание озера осуществляется за счет стока ручьев, стекающих с Хамбинского хребта и реки Цаган-Гол, которая является одним из основных рукавов р. Темник, формирующего ресурсы в хребте Хамар Дабан. Они имеют преимущественно дождевое питание. Снеговое и подземное питание незначительны. В гидрологическом режиме расхода рек преобладают паводки июля-сентября, на это время приходится до 90% годового стока. Из озера вытекает река Баин-Гол, которая впадает в р. Селенгу. В засушливый период река часто пересыхает, в этом случае сток воды осуществляется подземным путем за счет фильтрации через грубозернистый аллювий русла реки.

На побережье озера длительное время располагались предприятия угледобычи – разрезы Холбольджинский, Баин-Зурхе и шахты. В пределах Холбольджинского участка вскрышные и

добычные работы открытым способом велись с 1963 года. Разрез «Холбольджинский» проектной мощностью 3 млн. тонн угля в год был введен в эксплуатацию в 1978 году. Несколько позже начата открытая добыча на Баин-Зурхенском участке. В 1994-2000 гг. на этом участке находилась в эксплуатации шахта. Угольные предприятия в 2000 году прекратили производственную деятельность, но территория их размещения до сих пор не рекультивирована и оказывает негативное воздействие на состояние озера за счет поверхностного и подземного стока загрязненных вод с отходов добычи и вскрышных пород. По данным Б.М. Баньковской (ВНИИосуголь) в водных вытяжках из горных пород, отобранных на отвалах Холбольджинского разреза рН может достигать 2,99; общая минерализация растворов до 8,29 г/л; содержание сульфат-иона до 5,9 г/л; аммония до 1,92 г/л; железа до 44,2 мг/л [2].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Обследование территории проводилось полевыми маршрутами по профилям, заложенным вдоль берега озера Гусиное и вблизи водоемов техногенного происхождения с отбором проб почвогрунта. Техногенные водоемы обследованы в зимний период, когда они были покрыты льдом. Проведено измерение их параметров – длины, ширины, глубины, определены абсолютные отметки поверхности, отобраны пробы воды для проведения анализа химического состава.

Исследование подземных вод проведено путем бурения скважин и мониторинга их уровня и химического состава по сезонам года. Пробы воды из озера отбирались на удалении 50-100 м от берега. На месте отбора вода фильтровалась через мембранный фильтр «Сынпор» № 8. Пробы воды консервировались для определения микрокомпонентного состава и азотсодержащих компонентов путем добавления азотной кислоты и хлороформа. При отборе проб воды одновременно определялись физико-химические параметры вод, такие как рН, температура, газовый состав. В отобранных пробах поверхностных и подземных вод были проведены определения жесткости и макрокомпонентного состава, включая содержания железа, нитрата и аммония, кальция и магния, карбоната и гидрокарбоната, сульфата, хлорида, нефтепродуктов. Анализ микрокомпонентного состава поверхностных и подземных вод проводился на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ELEMENT XR (Finnigan MAT, Germany) в «Аналитическом центре минералого-геохимических и изотопных исследований» ГИН СО РАН (Улан-Удэ).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Климат района резко континентальный, отличающийся относительной суровостью и малым количеством выпадающих осадков. Среднеголетняя величина атмосферных осадков, выпадающих на водосборной территории Гусино-го озера составляет не более 200-260 мм в год [1]. В теплый период выпадает 90-95% годовой суммы. Для Гусино-го озера установлена зависимость величины испарения от количества выпадающих атмосферных осадков, при количестве осадков 200 мм - испаряется 50% [7]. Отходы добычи занимают площадь 400 га. С учетом испарения с этой площади формируется сток поверхностных и подземных вод в озеро Гусиное в количестве 400000 м³/год, что составляет 0,27% от притока речных вод и выпадающих атмосферных осадков. Как показали наши исследования, сток загрязненных подземных вод происходит в основном подрусловыми потоками в руслах временных водотоков, сформированных на юго-восточном побережье озера Гусиное. В этих местах следует ожидать повышения концентраций выщелачивающихся из отходов токсичных химических элементов и соединений. Подземный сток в озеро происходит за счет разгрузки напорных вод связанных с угольными пластами и грунтовых вод формирующих ресурсы в пределах техногенных образований вскрышных пород разреза. О химиче-

ском составе напорных вод можно судить по химическому составу вод заключенных в техногенных водоемах, так как они сформированы в основном в результате разгрузки подземных вод [5]. Вклад поверхностного стока и выпадения атмосферных осадков составляет незначительную долю в связи с засушливым климатом. Суммарный объем воды заключенной в техногенных водоемах по нашей оценке достигает 1,7 млн м³. Этот объем воды накопился в карьерах после прекращения их сброса в озеро при закрытии предприятия, которое произошло в 2000 г, т.е. за 20 лет. Общая минерализация изменяется в интервале 1,8-3,2 г/дм³, в среднем 2,2 г/дм³. Воды относятся к гидрокарбонатно-сульфатному типу с переменным катионным составом. Воды жесткие, характеризуются высоким содержанием стронция. Из других микроэлементов в отдельных водоемах обнаруживаются повышенные содержания лития, алюминия, фосфора, урана, свинца.

Грунтовые воды, формирующие химический состав в пределах отвалов Холбольджинского разреза, имеют минерализацию от 0,3 до 3,7 г/дм³, в среднем 1,5 г/дм³. Наблюдается сезонная изменчивость их химического состава, наиболее высокие содержания растворенных компонентов фиксируются в период таяния снежного покрова и выпадения жидких атмосферных осадков – в апреле, мае, августе. Наиболее минерализованные воды относятся к сульфатному типу. В катионном составе этих вод преобладает магний. Все пробы грунтовых вод, отобранные на этой территории, имеют повышенное относительно фона содержание сульфат-иона. Его содержание в среднем составляет 587 мг/дм³, в отдельных пробах достигая граммowych значений. В грунтовых водах обнаружены очень высокие содержания фторид-иона. Максимальная концентрация этого аниона достигает 27,5 мг/дм³, в среднем составляет 6,1 мг/дм³. В грунтовых водах обнаружены очень высокие содержания железа – до 164,9 мг/дм³, в среднем 35,3 мг/дм³, и нитрат-иона – до 298 мг/дм³, в среднем 21 мг/дм³.

Минерализация воды озера Гусиное, в пробах отобранных возле побережья, в среднем по данным определения составляет 0,38 г/дм³. Вода относится к сульфатно-гидрокарбонатному кальциево-магниевому-натриевому типу. Содержание сульфат-иона в среднем составляет 47 мг/дм³, фторида – 3,1 мг/дм³. В отдельных пробах обнаруживаются повышенные содержания железа, в среднем 0,37 мг/дм³.

Поверхностный сток в озеро происходит во время выпадения ливневых атмосферных осадков по руслам временных водотоков и оврагам,

промоинам. Фациальный состав техногенных образований вскрышных пород благоприятствует сносу в озеро взвешенного материала. С поверхностным стоком в озеро могут поступать в значительных количествах сульфат, аммоний, нитрат, железо.

По данным [4], минерализация не превышала 280 мг/л. Содержание сульфат-ионов менялось от 7,6 до 22,1 мг/л. Минерализация воды в озере за период инструментальных наблюдений [2,3,6] менялась от 175 до 338 мг/л, что может быть связано с сезонными и многолетними изменениями его водности и воздействием стоков угледобывающих предприятий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На гидрохимический режим озера негативное влияние оказывают стоки шахтных вод, карьерных вод, заключенных в техногенных водоемах; поверхностные и грунтовые воды, формирующие ресурсы и химический состав в пределах техногенных отложений. Воздействие предприятий угледобывающего комплекса в сложившихся условиях питания озера привело к значительной минерализации вод озера и изменению соотношения между макрокомпонентами. В анионном составе значительную роль стал играть сульфат-ион. В катионном составе значительную роль стали играть кальций и магний.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту IX.137.1.4. № гос. рег. АААА-А17-117021310076-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атлас. Байкал.- М.: 1993. – 160 с.
2. Борисенко И.М., Пронин Н.М., Шайбонов Б.Б., Экология озера Гусиное. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 1994. – 199 с.
3. Богданов В.Т. Гидрохимическое состояние вод озера Гусиное. Гидрохимия рек и озер в условиях резко континентального климата. Владивосток. 1977, с. 113-123.
4. Обожин В.Н., Богданов В.Т., Кликунова О.Ф. Гидрохимия рек и озер Бурятии. – Новосибирск: Наука, 1984. - 151 с.
5. Плюснин А.М., Чернявский М.К., Перязева Е.Г. Основные факторы загрязнения поверхностных и подземных вод в зоне влияния Холбольджинского угольного разреза (Республика Бурятия). Фундаментальные и прикладные проблемы гидрогеологии: материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России. Якутск: Изд-во Института мерзлотоведения СО РАН, 2015, с. 229-235.
6. Самарина А.В., Худякова Р.В. Химическая характеристика оз. Гусиное. Тезисы II совещания по круговороту вещества и энергии в озерных водоемах. Новосибирск, 1969, с. 16-18.
7. Хардина А.М., Хроленко Д.А., Блинов Д.В. Гидрохимическая характеристика Гусиного озера. // Тезисы докладов XVI совещания по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. –Иркутск. 200 – С. 68-69.

Формы миграции кремния в водах в зоне инфильтрационного влияния золоотвала Читинской ТЭЦ-1 (термодинамическая оценка)

Замана Л.В., Усманова Л.И.

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия, e-mail: l.v.zamana@mail.ru, larisaum@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В результате термодинамических расчётов по программе HydroGeo 32 определены возможные формы нахождения растворенного кремния в водах отстойника гидрозолоотвала Читинской ТЭЦ-1 и подземных водах в зоне его влияния вследствие инфильтрационных потерь. При концентрациях Si 2.1–17.8 мг/л из имеющихся в программе форм подавляющей является $(\text{HSi}_2\text{O}_6)^{3-}$, содержания следующих за ней H_4SiO_4 и SiO_2 на 6–8 порядков ниже. Минимальные расчетные концентрации ($n10^{-21}$ мг/л) получены для ионов $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ и $(\text{SiO}_4)^{4-}$ при pH 7.20.

Forms of silicon migration in waters in the zone of infiltration effect of the Chita TPP-1 ash dump (thermodynamic assessment)

Zamana L.V., Usmanova L.I.

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology of the Siberian Branch RAS, Chita, Russia, e-mail: l.v.zamana@mail.ru, larisaum@mail.ru

ABSTRACT: As a result of thermodynamic calculations using the HydroGeo 32 program, the possible forms of the presence of dissolved silicon in the waters of the settling tank of the Chita TPP-1 hydraulic ash dump and groundwater in the zone of its influence due to infiltration losses are determined. At Si concentrations of 2.1–17.8 mg/L, of the available forms in the program, $(\text{HSi}_2\text{O}_6)^{3-}$ is predominant, the contents of H_4SiO_4 and SiO_2 following it are 6–8 orders of magnitude lower. The minimum calculated concentrations ($n10^{-21}$ mg/L) were obtained for $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ and $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ions at pH 7.20.

ВВЕДЕНИЕ

Кремний относится к числу нормируемых компонентов хозяйственно-питьевых вод, предельно-допустимая концентрация его равна 10 мг/л [11]. В то же время он является важным биофильным элементом как для растений, так и для животных. К примеру, общеизвестно, что оболочки диатомовых водорослей состоят из кремния. Будучи вторым по распространению элементом литосферы с кларком 29.5%, особое место занимает он в геохимических процессах. По распространению в природных водах кремний ввиду плохой растворимости содержащих его минералов принадлежит к слабым водным мигрантам [8]. В водных растворах кремнийсодержащие соединения могут находиться в растворенной, коллоидной и взвешенной формах. По [9] растворенная форма Si может быть представлена в виде нейтральных молекул кремниевой кислоты H_4SiO_4 и/или её ионов H_3SiO_4^- и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, соотношение между которыми определяется pH водной среды.

В одной из более ранних работ авторы [10] указывают, что в водных растворах в равновесии с агрегированными молекулами SiO_2 находится гидроокись кремния $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеющая амфотерные свойства. В щелочных растворах существуют продукты её кислотной диссоциации по первой и второй ступеням: мономеры

H_3SiO_4^- и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ и полимеры $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ и $(\text{SiO}_3^{2-})_n$. Полимеризацию кремнезёма усиливают рост его концентрации и уменьшение щелочности раствора. Анализируя результаты своих экспериментальных исследований, авторы пришли к выводу, что увеличение общей концентрации раствора и отношения Na/Si способствует сдвигу равновесия в сторону последовательно сменяющихся ионов $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n \rightarrow (\text{SiO}_3^{2-})_n \rightarrow \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} \rightarrow \text{SiO}_4^{4-}$. Для преобладания иона SiO_4^{4-} необходима общая концентрация раствора порядка 2–4 моль/л и отношение Na/Si 5–7. При разбавлении раствора равновесие в силикатной системе должно сдвигаться в сторону H_3SiO_4^- и $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$.

В числе возможных форм метакремниевую кислоту H_2SiO_3 и её ионы авторы [10] не рассматривают, хотя в минеральных водах концентрацию кремния, как одного из классификационных и биологически важных компонентов, принято выражать в форме этой кислоты. В недавних статьях по моделированию взаимодействий воды с горными породами и термодинамических расчетах как для термальных, так и для холодных вод приводятся только две формы кремния – SiO_2 и HSiO_3^- [6, 7]. Такой результат можно объяснить отсутствием в базе данных использованного программного комплекса «Селектор» (по крайней мере, в его ран-

них версиях) термодинамических данных по другим формам Si, хотя они содержатся в [4, 5] и других публикациях и компьютерных программах.

В поверхностных водах Украины по оценке [3] доминирующая форма растворенного кремния на 90–99% представлена моно- и димерной ортокремниевой кислотой (H_4SiO_4 и $H_4Si_2O_6$), при этом 93–99% её приходится на нейтральную фракцию. Соотношение между моно- и димерной кислотами в данной работе не указано. Поскольку доля Si в анионной фракции, преимущественно в виде аниона ($H_3SiO_4^-$), оценена в 1–6%, преобладающей формой в таком случае должна быть, очевидно, недиссоциированная мономерная.

К этому добавим, что в реакциях гидролиза силикатов и алюмосиликатов во многих публикациях один из конечных продуктов указан, как правило, в виде H_4SiO_4 , а в обзоре по растворимости и полимеризации SiO_2 при его гидратации – как $Si(OH)_4$ [13].

Как видно из приведенного краткого перечня работ, взгляды на формы нахождения растворенного Si в водных растворах не только ограничены рассмотрением небольшого числа его соединений, но и заметно различаются. Цель представленного сообщения – на примере конкретных объектов методом термодинамических расчётов с охватом более широкого круга возможных форм кремния в водах выяснить их концентрации и соотношения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для определения форм водной миграции кремния использованы гидрогеохимические данные по золоотвалу Читинской ТЭЦ-1 и скважинам ниже по потоку подземных вод в зоне распространения фильтрационных утечек из него, а также по оз. Кенон (рис.).

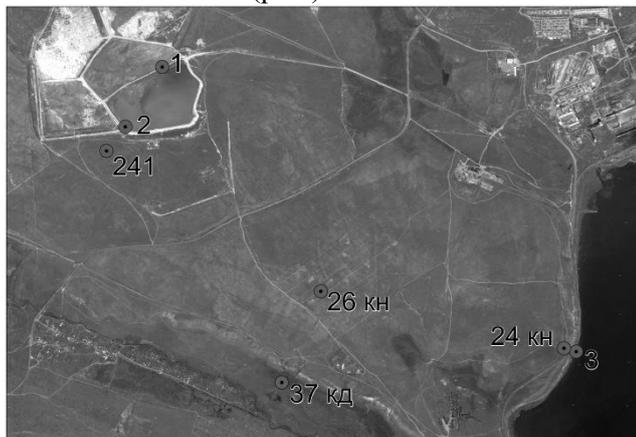


Рис. 1. Места расположения пунктов отбора водных проб, включенных в табл. 1: 1 – на сбросе пульпы, 2 – из пруда-отстойника золоотвал, 3 – из оз. Кенон, остальные – по номерам скважин

Золоотвал ТЭЦ-1 представляет собой огражденный дамбами накопитель золошлаковых отходов (ЗШО) в понижении рельефа на северном фланге Читино-Ингодинской межгорной впадины в границах распространения водоносного комплекса верхнемеловых осадочных пород, перекрытых слоем голоценовых осадков мощностью в первые метры. Заполнение его началось в 1973 г. и уже через год из-за отсутствия противодиффузионного экрана на удалении свыше 3-х км к юго-востоку в результате появившейся разгрузки подземных вод произошло подтопление взлетной полосы аэропорта, для ликвидации которого были пробурены дренажные скважины. Естественная разгрузка подземных вод происходит в оз. Кенон и впадающую в него р. Кадалинка, в левом борту долины которой находится фонтанирующая скв. 37кд (рис.).

Скважины при опробовании прокачивались до извлечения 4-5 объемов столба воды в них. Пробы воды отбирались в полиэтиленовые бутылки и в тот же день доставлялись в лабораторию, где под давлением фильтровались через мембранные фильтры 0.45 μm и, если требовалось методиками, консервировались.

Химико-аналитические исследования водных проб выполнены по нормативным методикам в аттестованной на производство анализов природных вод лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии ИПРЭК СО РАН. Кремний определялся фотометрическим методом согласно ПНД Ф 14.1:2.4:4.215-06 в виде синего комплекса кремнемолибденовой гетерополикислоты. Аналитик Смирнова Т.Г. Формы миграции Si рассчитаны по программе HydroGeo [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При гидравлическом удалении горячих ЗШО в золоотвалы водная фаза пульпы из-за повышения растворимости кремнезема с ростом температуры раствора обогащается кремнием. Этим объясняются высокие концентрации Si в водах пульпы и отстойника (табл. 1). Тем не менее, высокий уровень его концентраций в воде отстойника не выдерживается. В отдельные сроки отмечалось снижение их до 4.0 и 6.5 мг/л [2, 12], что может быть связано с технологией золоудаления, сжигания угля и др.

В приведенных здесь и других результатах содержание кремния в воде ближайшей к золоотвалу скв. 241 в сравнении с ним уменьшается более чем в 2 раза, что указывает на выведение Si из раствора в результате минералообразования в процессе инфильтрации. Наиболее переиспещены воды по кварцу, на несколько порядков ниже – по монтмориллонитам. По аморф-

ному SiO₂ насыщение не достигается, растворимость его выше. По приведенному в [14] уравнению зависимости растворимости SiO₂ от температуры $\lg M = -0.1185 - 1.1260 \cdot 10^3/T + 2.3305 \cdot 10^5/T^2 - 3.6784 \cdot 10^7/T^3$, где T в кельвинах, при обычных температурах подземных и поверхностных вод 5–25°C она равна $1.015 \cdot 10^{-3} - 1.419 \cdot 10^{-3}$ моля или от 28.4 до 39.7 мг/л по Si.

В пробах из более удаленных от золоотвала скважин концентрации Si в результате взаимодействия в системе «вода–порода» растут. При этом превышение ПДК для питьевых вод происходит из-за высокого начального содержания его в поступающих в подземные воды утечках из золоотвала.

Формы миграции Si представлены в табл. 2.

Таблица 1. Физико-химические характеристики водных проб

| Компонент | Ед. изм. | Пункты опробования | | | | | | |
|-------------------------------|----------|--------------------|----------------|----------|-----------|-----------|-----------|-------------|
| | | Сброс пульпы | Пруд-отстойник | Скв. 241 | Скв. 26кн | Скв. 24кн | Скв. 37кд | Озеро Кенон |
| pH | - | 8.33 | 8.90 | 7.20 | 7.20 | 7.53 | 7.10 | 7.80 |
| CO ₂ | мг/л | - | - | 48.0 | 67.3 | 24.6 | 25.7 | 8.80 |
| HCO ₃ ⁻ | | 68.3 | 44.2 | 237.9 | 230.3 | 437.7 | 215.0 | 167.8 |
| CO ₃ ²⁻ | | 4.8 | 12.0 | - | - | - | - | - |
| SO ₄ ²⁻ | | 513.9 | 717.5 | 719.5 | 654.2 | 84.0 | 657.7 | 188.0 |
| Cl ⁻ | | 65.2 | 114.1 | 93.4 | 58.8 | 46.8 | 70.5 | 56.8 |
| F ⁻ | | 1.77 | 9.97 | 3.46 | 1.65 | 1.31 | 0.39 | 1.34 |
| Ca ²⁺ | | 148.2 | 199.3 | 148.6 | 121.0 | 85.4 | 140.6 | 47.5 |
| Mg ²⁺ | | 49.4 | 45.7 | 122.0 | 129.3 | 40.0 | 109.3 | 41.8 |
| Na ⁺ | | 56.6 | 84.3 | 67.5 | 55.6 | 63.2 | 61.4 | 45.5 |
| K ⁺ | | 5.53 | 7.47 | 7.68 | 7.56 | 7.09 | 6.58 | 3.72 |
| Минерализация | | 918.9 | 1242 | 1406 | 1263 | 769 | 1265 | 555 |
| Si | | 17.8 | 16.0 | 7.18 | 11.4 | 9.34 | 11.8 | 2.07 |
| Al* | | 0.41 | 0.38 | 0.005 | 0.047 | 0.002 | 0.007 | 0.038 |

Примечание. Прочерк – ниже предела обнаружения. *Данные по методу ИСП МС, анализы выполнены в Лимнологическом институте СО РАН (г. Иркутск). Даты опробования: пульпа и оз. Кенон – 26.09.2018 г., остальные – 07.06.2018 г.

Таблица 2. Формы нахождения кремния (мг/л) в водных пробах

| Форма миграции | Пункты опробования | | | | | | |
|--|--------------------|----------------|----------|-----------|-----------|----------|-------------|
| | Пульпа | Пруд-отстойник | Скв. 241 | Скв. 26кн | Скв. 24кн | Скв. 37д | Озеро Кенон |
| (HSi ₂ O ₆) ³⁻ | 43.5 | 39.0 | 17.6 | 25.7 | 22.8 | 28.1 | 5.07 |
| H ₄ SiO ₄ | 1.87E-6 | 9.10E-7 | 4.30E-6 | 5.21E-6 | 3.43E-6 | 6.13E-6 | 1.19E-6 |
| SiO ₂ | 1.13E-6 | 5.47E-7 | 2.59E-6 | 3.14E-6 | 2.07E-6 | 3.69E-6 | 7.17E-7 |
| (H ₃ SiO ₄) ⁻ | 8.93E-8 | 1.65E-7 | 1.57E-8 | 1.89E-8 | 2.55E-8 | 1.76E-8 | 1.63E-8 |
| (HSiO ₃) ⁻ | 8.47E-8 | 1.56E-7 | 1.49E-8 | 1.80E-8 | 2.43E-8 | 1.67E-8 | 1.55E-8 |
| H ₂ SiO ₃ | 8.14E-8 | 3.96E-8 | 1.87E-7 | 2.27E-7 | 1.49E-7 | 2.67E-7 | 5.18E-8 |
| (H ₂ SiO ₄) ²⁻ | 4.85E-11 | 3.55E-10 | 7.00E-13 | 8.28E-13 | 2.10E-12 | 5.99E-13 | 2.43E-12 |
| (SiO ₃) ²⁻ | 1.23E-12 | 9.01E-12 | 1.78E-14 | 2.10E-14 | 5.32E-14 | 1.52E-14 | 6.15E-14 |
| (HSiO ₄) ³⁻ | 2.15E-14 | 6.53E-13 | 2.73E-17 | 3.12E-17 | 1.37E-16 | 1.74E-17 | 2.80E-16 |
| (SiO ₄) ⁴⁻ | 1.49E-17 | 1.95E-15 | 1.77E-21 | 1.93E-21 | 1.34E-20 | 8.18E-22 | 4.76E-20 |
| (H ₃ SiO ₃) ⁺ | 5.35E-13 | 7.15E-14 | 1.71E-11 | 2.06E-11 | 6.09E-12 | 3.04E-11 | 1.12E-12 |
| (HSi ₂ O ₅) ⁻ | 2.80E-18 | 2.51E-18 | 1.13E-18 | 1.65E-18 | 1.47E-18 | 1.81E-18 | 3.26E-19 |
| (Si ₂ O ₅) ²⁻ | 1.27E-19 | 4.51E-19 | 4.20E-21 | 6.02E-21 | 1.01E-20 | 5.13E-21 | 4.04E-21 |
| NaH ₃ SiO ₄ | 2.97E-9 | 7.85E-9 | 5.86E-10 | 5.85E-10 | 1.09E-9 | 6.80E-10 | 4.60E-10 |
| NaHSiO ₃ | 3.99E-9 | 1.05E-8 | 7.86E-10 | 7.85E-10 | 1.46E-9 | 9.12E-10 | 6.17E-10 |
| (MgHSiO ₃) ⁺ | 1.49E-9 | 3.73E-9 | 6.95E-10 | 9.17E-10 | 4.92E-10 | 6.56E-10 | 3.95E-10 |
| MgSiO ₂ (OH) ₂ | 5.94E-10 | 5.42E-9 | 2.00E-11 | 2.64E-11 | 3.16E-11 | 1.51E-11 | 4.78E-11 |
| (MgSiO(OH) ₃) ⁺ | 5.39E-9 | 1.35E-8 | 2.52E-9 | 3.32E-9 | 1.78E-9 | 2.38E-9 | 1.43E-9 |
| CaSiO ₂ (OH) ₂ | 6.71E-11 | 5.28E-10 | 7.03E-13 | 7.03E-13 | 2.35E-12 | 6.30E-13 | 1.49E-12 |
| (CaSiO(OH) ₃) ⁺ | 3.91E-9 | 8.47E-9 | 5.70E-10 | 5.68E-10 | 8.49E-10 | 6.37E-10 | 2.86E-10 |
| Al(OH) ₆ SiO ⁻ | 3.43E-7 | 1.55E-7 | 8.26E-10 | 9.11E-8 | 3.57E-9 | 1.50E-8 | 1.98E-8 |

Как видно из табл. 2, по всем пробам преобладает трехзарядный ион димерной ортокремневой кислоты $(\text{HSi}_2\text{O}_6)^{3-}$, концентрации которого на 6-8 порядков выше, чем следующих за ним H_4SiO_4 и SiO_2 . Если исходить из соотношения полученных расчётных форм мономерной кислоты, то доминирующей должна быть молекулярная $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$ и её низкозарядные ионы. К сожалению, термодинамических данных по одно-, двух- и трёхзарядным ионам, как и молекулярной форме этого димера, в доступных базах данных мы не обнаружили.

Представления о преобладании в водах кремния в виде SiO_2 и HSiO_3^- расчетами не подтверждаются. Ионы димерной метакремниевой кислоты (HSi_2O_5^- и $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$), как, очевидно, и она сама ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), судя по полученным расчётным концентрациям её ионов, не играют сколько-нибудь значимой роли в балансе растворенных форм кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, термодинамическая оценка показывает, что в исследованном диапазоне минерализации вод и концентрации в них растворенного кремния наиболее вероятными формами его миграции могут быть димерная ортокремниевая кислота и её низкозарядные ионы. Для подтверждения этого необходимо определить термодинамические константы по $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$ и её ионам. Содержания других форм Si на 6-8 и более математических порядков ниже, вплоть до ничтожно малых значений ($n10^{-21}$ мг/л).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия ТПУ. – 2002. – Т. 305. – Вып. 6. – С. 348–365.
2. Замана Л.В., Усманова Л.И., Усманов М.Т. Гидрохимия отстойника золоотвала Читинской ТЭЦ-1 и подземных вод в зоне его инфильтрационного влияния // Вестник Бурятского гос. университета. – 2010. – Вып. 3: Химия, физика. – С. 28–33.

3. Линник П.Н., Дикая Т.П., Содержание, формы нахождения и особенности распределения и миграции кремния в поверхностных водах Украины // Водные ресурсы. – 2014. – Т. 41. – № 6. – С. 606–620.
4. Мельник Ю.П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1972. – 193 с.
5. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
6. Павлов С.Х., Чудненко К.В. Формирование азотных терм: моделирование физико-химических взаимодействий в системе «вода–гранит» // Геохимия. – 2013. – № 12. – С. 1090–1104.
7. Павлов С.Х., Чудненко К.В., Оргильянов А.И., Крюкова И.Г., Бадминов П.С. Очищение сточных вод ТЭЦ при взаимодействии с минералами и органоминеральными образованиями // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2014. – № 4. – С. 344–355.
8. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.
9. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 541 с.
10. Рыженко Б.Н., Хитаров Н.И. К вопросу о форме кремнезема в водных растворах // Геохимия. – 1968. – № 8. – С. 957–961.
11. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН. 2.1.1074-01. Вода питьевая. – М.: Минздрав РФ, 2001. – 89 с.
12. Усманова Л.И., Замана Л.В., Усманов М.Т. Геохимия подземных и поверхностных вод в зоне влияния золоотвала Читинской ТЭЦ-1 // В сборнике: Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Материалы третьей Всероссийской научной конференции с международным участием. Ответственные редакторы Л.В. Замана, С.Л. Шварцев. 2018. – С. 379–382.
13. Chan S.H. A review on solubility and polymerization of silica // Geothermics. – 1989. – V. 18. – No. 1-2. – P. 49–56.
14. Marshall W.M. Amorphous silica solubilities – I. Behavior in aqueous sodium nitrate solutions; 20-300° C, 0-6 molal // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1980. – V. 44. – P. 907–913.

Природно-экологическое состояние района карт-накопителей комбината «Тувакобальт» (Центральная Тува)

Кальная О.И., Аюнова О.Д.

Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов Сибирского отделения Российской академии наук, Кызыл, Россия, tikopr@mail.ru

Гуркова Е.А.

Институт почвоведения и агрохимии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия, sollygeohennet@mail.ru

Копылова Ю.Г., Хвашевская А.А.

Проблемная научно-исследовательская лаборатория гидрогеохимии Национального исследовательского Томского политехнического университета, Томск, Россия, unpc_voda@mail.ru

АННОТАЦИЯ: в статье рассматривается экологическое состояние компонентов природной среды в районе комбината «Тувакобальт», работавшего на базе Ховуаксынского арсенидно-кобальтового месторождения (Центральная Тува). В ходе эксплуатации месторождения были созданы карты-отстойники (хвостохранилища), где размещались отходы горно-обогажительного комбината, представляющие собой хвосты тонко подробленной переработанной руды. В результате неполного извлечения из руд полезных компонентов в хвостохранилищах скопились тяжелые металлы и мышьяк, которые при взаимодействии с водой способны образовывать токсичные соединения. С целью выяснения степени загрязнения природной среды в районе карт-накопителей было проведено обследование и опробование поверхностных и подземных вод, почв и растительного покрова. Результаты работ изложены в настоящей статье.

The natural and ecological state of the district of the card storage units of the Tuvacobalt plant (Central Tuva)

Kalnaya O.I., Ayunova O.D.

Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Kyzyl, Russia, tikopr@mail.ru

Gurkova E.A.

Institute of Soil Sciences and Agrochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia, sollygeohennet@mail.ru

Kopylova Yu.G., Khvashchevskaya A.A.

Problem Research Laboratory of Hydrogeochemistry of the National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, unpc_voda@mail.ru

ABSTRACT: the article considers the ecological state of the components of the environment in the area of the Tuvacobalt plant, which worked on the basis of the Hovuaksynsky cobalt arsenide deposit (Central Tuva). During the operation of the deposit, sediment maps (tailing ponds) were created where waste from the mining and processing enterprise was located, which represented the tailings of finely detailed processed ore. As a result of incomplete extraction of useful components from ores, heavy metals and arsenic have accumulated in the tailings, which, when interacting with water, are capable of forming toxic compounds. In order to find out the degree of environmental pollution in the area of storage cards, a survey and testing of surface and underground waters, soils and vegetation cover was carried out. The results of the work are presented in this article.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема захоронения в отходах цветных металлов и мышьяка в результате работы ГОКов до сих пор остается сложной. Это относится и к последствиям деятельности горно-обогажительного комбината (ГОКа) «Тувакобальт», который работал на базе Хову-Аксынского арсенидно-кобальтового месторождения с 1970 по 1991 год с выпуском кобальт-никель-медного концентрата. Отходы комбината, представля-

ющие собой хвосты тонко подробленной переработанной руды, размещались в хвостохранилищах (картах-отстойниках). Последние расположены в левом борту лога Хову-Аксы, впадающего в долину реки Элегест. В результате неполного извлечения из руд полезных компонентов в хвостохранилищах скопилось около 1,7 млн. м³ шлама с промышленными концентрациями и запасами кобальта (0,1%, 2 тыс. т), никеля (0,1%, 2 тыс. т), меди (0,1%, 2 тыс. т),

сурьмы (0,015%, 0,2 т), серебра (60 г/т, 100 т) и не менее чем 75 тыс. т мышьяка при среднем содержании 3,3% [4]. Особенностью отходов обогащения, содержащих химические соединения вышеперечисленных элементов, является их интенсивная окисляемость под воздействием атмосферных факторов с образованием водорастворимых арсенатов и минералов трехвалентного мышьяка [5]. В настоящее время из пяти существующих карт-накопителей рекультивированы только две, остальные карты открыты и подвергаются интенсивной ветровой эрозии, что приводит к загрязнению тяжелыми металлами и мышьяком почв и растительного покрова в районе хвостохранилищ. Изоляционный материал, выстилающий днища карт-отстойников, значительно поврежден. Дождевые и талые воды, взаимодействуя со складированными отходами комбината, образуют водорастворимые токсичные соединения, содержащие мышьяк и тяжелые металлы, что может послужить источником загрязнения подземных вод, которые, в свою очередь, разгружаются в р. Элегест.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Район исследования приурочен к отрогам хр. Восточный Танну-Ола, к левобережью реки Элегест (Центральная Тува). Карты-накопители расположены по левому борту небольшой Элегест-Унгешской впадины, наклоненной к долине Элегеста.

Изучение почвенного покрова проведено в 2017 г. на площади 30 км², на различной удаленности от карт захоронения отходов. Отобрана 51 проба с поверхности карт, с прилегающей площади и с фоновой территории. Взяты пробы с поверхности (0-10 см) открытых карт и в интервале глубин 0-10 см, 10-20 см – с рекультивированных карт. На прилегающей территории пробы отобраны из поверхностного горизонта (0-10 см) почв на расстоянии от 30 м до 2,5 км от карт отходов. В соответствии с общепринятыми методами в пробах определено содержание органического углерода, фракции физической глины, рН. Методами рентгенфлуоресцентного анализа и атомно-абсорбционной спектроскопии определены валовые концентрации и подвижные формы никеля, меди, кобальта и кадмия. Валовое количество мышьяка определено методом ААС, в части проб – фотометрическим методом. Такой выбор элементов обусловлен вхождением их в состав руды Хову-Аксинского месторождения. Оценка загрязнения металлами и мышьяком в почвах проведена в сравнении с кларками элементов в почвах по Виноградову [1], фоновыми концен-

трациями, данными о региональном содержании в почвах и почвообразующих породах.

Изучение растительного покрова проводилось в 2018 г., было заложено 24 точки опробования на пяти участках. Произведены геоботанические описания растительности, отбор проб надземной и подземной частей растений на содержание тяжелых металлов. Всего отобрано 50 проб надземной части растений, 50 – подземной части (корни и корневища). Отбор проб растений производился в соответствии с требованиями к отбору проб при общих и локальных загрязнениях, изложенных в [6, 8]. Определение содержания тяжелых металлов в растительных образцах проводилось в растворе золы после минерализации растительного материала атомно-абсорбционным спектрофотометром СПЕКОЛ-11 (в лаборатории ФГУ Государственной станции агрохимической службы «Тувинская»). Фоновое содержание тяжелых металлов в растениях рассчитано на воздушно-сухую массу.

Изучение поверхностных вод. С целью выяснения фонового гидрохимического состояния поверхностных водотоков, а также количественных показателей миграции мышьяка и тяжелых металлов в поверхностные воды в районе исследований река Элегест была опробована в 2017 г. и 2018 г. в соответствии с требованиями [3].

Пробы воды, отобранные в 2017 г., анализировались в секторе физико-химических исследований ТувИКОПР СО РАН, определялись макрокомпоненты (анионы, катионы), общая жесткость, минерализация, водородный показатель рН, азотсодержащие компоненты (аммоний-ион, нитраты, нитриты). В 2018 г. анализ воды проводился в Проблемной научно-исследовательской лаборатории Томского политехнического университета (аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001.511901 от 09.09.2013 г.). Определялись растворенный кислород, рН водной среды, общая жесткость, аммоний-ион, нитрит-ион, нитрат-ион, двуокись углерода, карбонат-ион, гидрокарбонат-ион, сульфат-ион, хлорид-ион, кальций, магний, натрий, калий, железо общее, минерализация, тяжелые металлы (хром, марганец, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий, свинец), мышьяк, ртуть, окисляемость перманганатная, нефтепродукты, фенолы, АПАВ, взвешенные вещества. Полученные результаты сравнивались с требованиями, предъявляемыми к рыбохозяйственным водоемам [7]. *Изучение подземных вод* в районе хвостохранилищ комбината «Тувакобальт» проводилось дважды за период исследований - в январе и в июне 2018 г. Всего отобрано 16 проб воды из

скважин, пробуренных в поселке Сайлыг для целей водоснабжения населения, и из открытого колодца. Поселок расположен ниже хвостохранилищ по рельефу, в устьевой части лога, впадающего в долину р. Элегест. Кроме этого, были отобраны фоновые пробы из абиссинского колодца в частном доме, расположенном по правому берегу р. Элегест, вне влияния картнакопителей комбината. Химический анализ водных проб проводился в Аналитической лаборатории ООО «Тувинская ГРЭ» (аттестат аккредитации № ААС.А.00164, действителен до 25.07.2022 г.) и в Проблемной научно-исследовательской лаборатории Томского политехнического университета, г. Томск (аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001.511901 от 09.09.2013 г.). В пробах воды определялись органолептические показатели (вкус, цвет, запах, мутность), основные катионы и анионы, в том числе азотсодержащие компоненты (аммоний-ион, нитраты, нитриты), углекислота свободная, жёсткость общая, карбонатная и некарбонатная, двуокись кремния, водородный показатель pH, минерализация, тяжелые металлы (цинк, медь, свинец, кадмий, никель, марганец, кобальт) и мышьяк, нефтепродукты, фенолы, Анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ), взвешенные вещества. Полученные результаты анализировались в соответствии с предельно-допустимыми концентрациями (ПДК) для вод хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [2, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования почвенного покрова. На основании полученных данных рассчитаны коэффициенты концентрации никеля и мышьяка, как наиболее полно охарактеризованных выборкой почвенных проб, по соотношению фактического и фонового содержания. Максимальные значения данных коэффициентов тяготеют к картам отходов и территории, непосредственно прилегающей к ним. При наличии нескольких загрязнителей, как в случае с комбинатом, совокупность вкладов каждого из них оценивается суммарным коэффициентом загрязнения (Z_c), рассчитанным относительно кларка и регионального фона элементов. Его величина колеблется от 3,4 до 23,9. Распределение суммарного коэффициента показывает низкий и средний уровень загрязнения в почвенном слое рекультивированных карт, низкую степень загрязненности на большей площади. Максимальные значения коэффициента приурочены к территории, непосредственно прилегающей к картам отходов, и отчетливо марки-

руют влияние преобладающего ветра на распространение загрязнителей в поверхностном слое почв (рис. 1).

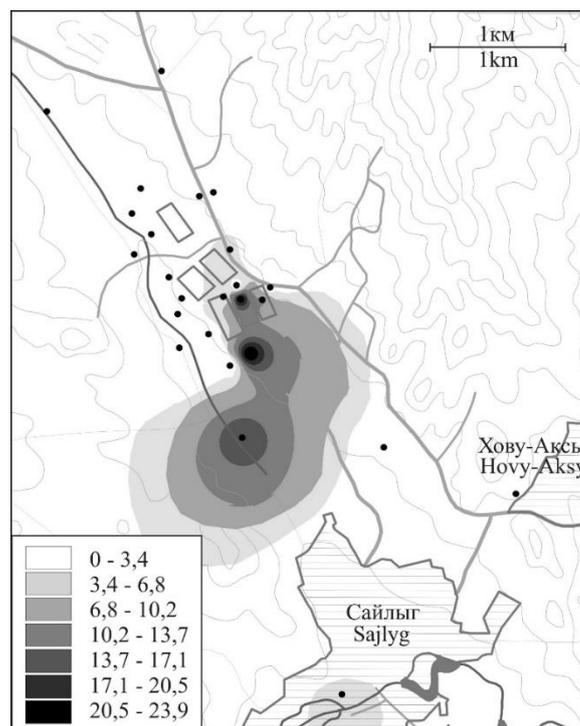


Рис. 1. Суммарный коэффициент загрязнения (Z_c) в почвах в районе комбината «Тувакобальт»

Результаты исследования растительного покрова выявили повышенные концентрации марганца, железа, цинка в основном в корнях растений в антропогенно-преобразованной почве и открытых картах хвостохранилища комбината «Тувакобальт», где содержание элементов превышают ПДК тяжелых металлов до IV группы бедствия: марганца – 85,3 мг/кг, превышающее ПДК в 85 раз, железа – 765 мг/кг – 15,3 раз, цинка – 337,4 мг/кг – 6,7 раз; в антропогенно-преобразованной насыпной почве: меди – 104,5 мг/кг (3,5 ПДК), цинка – 146 мг/кг (3 ПДК), марганца – 69,1 мг/кг (69 ПДК), Fe – 638 мг/кг (13 ПДК). Содержание кобальта, мышьяка, меди в растениях в целом ниже значений ПДК для растительных кормов, за исключением колосняка китайского (*Leymus chinensis*), в котором повышенная концентрация тяжелых металлов и мышьяка отмечается в корнях.

Влияние хвостохранилищ комбината «Тувакобальт» на поверхностные и подземные воды.

1. Содержание мышьяка в поверхностных водах (р. Элегест) за период исследования колебалось в пределах 0,00086 – 0,0077 мг/л, что не превышает ПДК для вод рыбохозяйственных водоемов (0,05 мг/л). Мышьяк в поверхностных водах определяется в верхнем, среднем и ниж-

нем течениях. Фоновое содержание мышьяка в р. Элегест может быть обусловлено развитием в её верховьях карбонатно-песчаных толщ карбона и юры с гидротермальными проявлениями сульфидов и арсенидов, что может служить источником поступления мышьяка в поверхностные воды.

2. В подземных водах содержание мышьяка определяется в пределах от менее 0,005 мг/л (не обнаружено) до 0,013 мг/л, что не превышает предельно-допустимых концентраций (0,05 мг/л) для питьевых вод. В январе 2018 г. отмечено, что относительно повышенные содержания мышьяка в скважинах по убыванию от карт-накопителей тяготеют к тальвегу лога, т.е. к наиболее пониженной части подземного потока. Можно предположить, что в этот период времени наблюдалось движение мышьяковистых соединений в подземных водах от хвостохранилищ к долине реки Элегест, что подтверждается несколько повышенным содержанием мышьяка в пробе № 3 (0,0077 мг/л), отобранной из реки в поселке Сайлыг, где происходит разгрузка подземных вод.

ВЫВОДЫ

Нашими исследованиями установлено, что максимальная вредоносность хвостохранилищ происходит за счет ветровой эрозии и заражения почвенного и растительного покровов мышьяком и тяжелыми металлами. Максимальные значения суммарного коэффициента загрязнения почв приурочены к территории, непосредственно прилегающей к картам отходов, и от-

четливо маркируют влияние преобладающего ветра на распространение загрязнителей в поверхностном слое почв.

Результаты исследования растительного покрова выявили повышенные концентрации марганца, железа, цинка в растениях в антропогенно-преобразованной почве и открытых картах хвостохранилища, где содержания элементов превышают ПДК до IV группы бедствия. Полученные данные свидетельствуют о неблагоприятной экологической обстановке в районе карт-накопителей. Все исследованные растения относятся к кормовым. К сожалению, местные жители используют местность, прилегающую к картам-накопителям, для выпаса скота. Таким образом, существует реальная возможность передачи тяжелых металлов по трофическим цепям человеку и, как следствие, отрицательное влияние на здоровье населения.

Фоновое содержание мышьяка в р. Элегест может быть обусловлено геологическим строением местности. Величины содержаний мышьяка не превышают ПДК для вод рыбохозяйственного значения.

Присутствие мышьяка в подземных водах в районе исследований определяется как природными (Хову-Аксынское арсенидно-кобальтовое месторождение, состав переотложенных продуктов коры выветривания), так и антропогенными факторами (хвостохранилища комбината «Тувакобальт»). Содержание мышьяка в подземных водах не превышает предельно-допустимых концентраций (0,05 мг/л) для питьевых вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 238 с.
2. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / под ред. Т.В. Гусевой. М.: ФОРУМ: ИНФРА-М., 2007. – 192 с.
3. ГОСТ 31861-2012 – Вода. Общие требования к отбору проб. Москва: Стандартинформ. – 2013. – 60 с.
4. Забелин В.И. Негативные экологические последствия разработки месторождений полезных ископаемых в России в прошлом веке: проблемы бывшего ГОК «Тувакобальт» // Проблемы анализа риска. 2018, Т. 15, № 2. С. 88-95.
5. Лебедев В.И. Рудномагматические системы эталонных арсенидно-кобальтовых месторождений. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998. 136 с.

6. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами. М.: Гидрометеоздат, 1981. – 33 с.
7. Правила охраны поверхностных вод (Типовые положения) (утв. Госкомприроды СССР 21.02.91). М., 1991. – 20 с.
8. Руководство по оценке загрязнения объектов окружающей природной среды химическими веществами и методами их контроля / А. И. Ермохин, Л. П. Рихванов, Е. Г. Язиков. Том. политехн. ин-т. - Томск: ТПУ, 1995. – 96 с.
9. СанПиН 2.1.4.544-96 «Требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников. Санитарные правила и нормы». М.: Информационно-издательский центр Минздрава России. – 2003. – 15 с.

Качество питьевой воды арктических регионов России на примере реки Умба (Мурманская область)

Мазухина С.И.

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАНКНЦ РАН, Апатиты, simazukhina@mail.ru;

Пожиленко В.И.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, pozhil@geoksc.apatity.ru;

Терещенко П.С.

Научно-исследовательский центр медико-биологических проблем адаптации человека в Арктике КНЦ РАН, Апатиты, tereshchenko_pash@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Определено современное состояние качества воды в районе посёлка Умба, используемой как питьевой из разных источников – из озера, из реки Умба, из скважин и родников. Несмотря на некоторые отличия химического состава вод по показателям ГСанПиН 2.2.4-171-10 все пробы питьевых источников вполне пригодны для питьевого использования и соответствуют санитарным нормам.

The quality of drinking water in the Arctic regions of Russia on the example of the Umba river (Murmansk region)

Mazukhina S.I.

Institute of industrial ecology of the North of the Kola scientific center of the Russian Academy of Sciences, Apatity, simazukhina@mail.ru;

Pozhilenko V.I.

Geological Institute of the Kola scientific center of the Russian Academy of Sciences, Apatity, pozhil@geoksc.apatity.ru;

Tereshchenko P.S.

Research center for biomedical problems of human adaptation in the Arctic of the Kola scientific center of the Russian Academy of Sciences, Apatity, tereshchenko_pash@mail.ru

ABSTRACT: The current state of water quality in the area of the village of Umba, used as drinking water from different sources – from the lake, from the river Umba, from wells and springs, is determined. Despite some differences in the chemical composition of water in terms of SanPiN 2.2.4-171-10 all samples of drinking sources are quite suitable for drinking use and meet sanitary standards.

ВВЕДЕНИЕ

Исследователи России и зарубежных стран, занимающиеся медико-экологическим загрязнением питьевой воды, указывают на связь здоровья населения с химическим составом подземных и метеорных вод. На формирование химического состава подземных вод оказывают влияние химические составы пород и поверхностных вод.

В настоящее время качество питьевых вод в России оценивается по СанПину (сравнение с ПДК элементов или соединений), но в ряде работ указывается на необходимость учитывать еще и соотношение некоторых элементов.

В последнее время нами были проведены работы по изучению воды в зонах интенсивного антропогенного воздействия: в приграничной полосе в северо-западной части Мурманской области и в Прихибинье в Кировско-Апатитском районе.

Основной целью настоящей работы является изучения состава воды из разных участков и источников в районе с минимальным антропо-

генным воздействием. Кроме того, необходимо выявить изменения химического состава природных вод, формирующихся в пределах территории водосбора, в зависимости от состава пород области водосбора и от антропогенного влияния с помощью физико-химического моделирования (программный комплекс (ПК) «Селектор») и современных прецизионных методов анализа.

Наиболее доступным районом для таких исследований является речная система р. Умбы, на которой в низовье р. Умбы расположен поселок Умба. Население поселка Умба активно использует воду из разных доступных источников. Формирование химического состава воды р. Умбы происходит в непосредственном соприкосновении с разнообразными породами на всём её протяжении от истоков до устья. Поэтому важно знать, как происходит её изменение от истоков до устья и в разные периоды года, с учётом подтока трещинных вод, особенно в зимнее время.

Река Умба вытекает из юго-западной оконечности озера Умбозера и течет, сильно извиваясь, преимущественно в меридиональном направлении на юг. Длина р. Умба – 125 км., ширина – около 150 м при выходе из Умбозера, 200- 250 – на плесах, 50-60 – на порогах; глубина – от 1-2 до 3-4 м (на плесах). Протекает она через 11 русловых озер (общей длиной 64 км). Впадает р. Умба в Кандалакшский залив Белого моря (широкую часть устья часто называют губой Умба), разделяясь островом Устьянский на 2 рукава – восточный и западный. Река в протоках порожиста. Река Умба имеет 599 притоков общей протяженностью 4229 км. Общий базис эрозии (перепад высот между истоком и устьем р. Умбы) – 152 м. Площадь водосборного бассейна р. Умбы – 6250 км². Питание в основном снеговое и дождевое. Половодье в мае–ноябре. Средний расход воды – 78,2 м³/с. Ледостав в конце октября – середине декабря, ледоход в мае–июне [5].

На территории водосбора р. Умбы рыхлые четвертичные образования залегают на кристаллических породах. Мощность покрова на большей части водосбора не превышает 10 м. [9]. Они представлены плейстоцен-голоценовыми образованиями: в основном ледниковыми валунными песками и супесями и морскими песками, а также озёрно-ледниковыми, флювиогляциальными и озёрными песками и биогенными образованиями [3].

Кристаллические породы на территории водосбора представлены широким спектром неоархейских и палеопротерозойских метаморфических и интрузивных пород [1].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для исследований была отобрана одна проба воды в верховье р. Умбы и 10 проб из разных источников в районе пос. Умба.

В реку Умбу организованного сброса сточных вод нет. Для неё характерно повышенное содержание загрязняющих веществ только в меженные периоды – при малом разбавлении сточных вод, и в период половодья и дождевых паводков – при поступлении загрязненного поверхностного стока и усиления фильтрации из хвостохранилищ. В остальное время года воды реки Умба и её многочисленных притоков контактируют с рыхлыми и кристаллическими породами, слагающими область водосбора.

В истоках р. Умбы химический состав воды, вероятно, должен соответствовать составу воды Умбозера.

В верховье состав воды будет изменяться за счёт непродолжительного взаимодействия метеорных, подземных и трещинных вод с па-

леопротерозойскими метаморфизованными вулканогенными и осадочными породами, разнообразными по составу, при преобладании среди метавулканитов пород основного состава [1].

В среднем и нижнем течении р. Умбы химический состав воды будет определяться значительным взаимодействием метеорных, подземных и трещинных вод многочисленных притоков с рыхлыми отложениями четвертичного покрова и с неоархейскими метаморфическими и интрузивными породами в основном кислосреднего состава: биотитовыми, амибол-биотитовыми гнейсами, мигматитами и тоналито-гнейсами комплекса основания; метавулканитами кислого и среднего состава, слюдянными, гранат-слюдянными гнейсами, орто и парагнейсами и амфиболитами; породами Ингозёрного комплекса гранитов, гранитогнейсов и мигматитов и щелочными гранитами Канозёрского массива [1].

Химический состав воды, взятой из родников и скважины в р-не пос. Умба в какой-то мере будет обусловлен подтоком метеорной воды и взаимодействием метеорных и подземных вод с рыхлыми отложениями покрова и трещинных вод – с палеопротерозойскими гранулитами кислого и среднего состава, а также с эндербитами, чарнокитами и гранитами Умбинского интрузивного комплекса [1].

Для определения возможного влияния состава пород на химический состав воды в системе «вода – порода» были сделаны выборки химических составов пород, преобладающих в разных участках области водосбора. В данной работе приводятся лишь их средние значения (табл. 1).

Отобранные пробы воды были проанализированы в лаборатории химических и оптических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Для расчета химических равновесий авторы использовали ПК «Селектор», в его последней модификации [11]. Применительно к исследуемым гидрохимическим системам создана базовая модель "вода–порода–газ–органическое вещество», включая широкий спектр независимых компонентов (37) и до 435 компонентов водного раствора (включая растворенные газы, большое число потенциально возможных в равновесии твердых фаз (180) и 76 газовых компонентов. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в ПК баз данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пробы воды были проанализированы на содержание в них 60 элементов и ряда показателей.

Таблица 1. Средний химический состав пород области водосбора р. Умбы.

| Комп. | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 69.43 | 69.64 | 65.60 | 59.37 |
| TiO ₂ | 0.59 | 0.35 | 0.71 | 0.89 |
| Al ₂ O ₃ | 12.30 | 14.70 | 15.40 | 15.28 |
| Fe ₂ O ₃ | 3.74 | 0.75 | 1.35 | 2.11 |
| FeO | 2.71 | 2.79 | 4.10 | 6.78 |
| MnO | 0.12 | 0.05 | 0.08 | 0.12 |
| MgO | 0.26 | 1.10 | 1.53 | 4.29 |
| CaO | 1.89 | 3.27 | 3.17 | 5.38 |
| Na ₂ O | 3.45 | 4.73 | 3.11 | 2.48 |
| K ₂ O | 4.54 | 1.79 | 3.63 | 1.50 |
| H ₂ O ⁻ | 0.24 | 0.15 | 1.14 | |
| П.п.п. | 0.38 | 0.53 | 0.17 | |
| P ₂ O ₅ | 0.11 | 0.11 | 0.24 | |

1 – лепидомелан-феррогастингситовые граниты Канозёрского массива по [6, табл. 30]; 2 – биотитовые, амфибол-биотитовые, биотит-амфиболовые гнейсы Ингозёрского блока по [8] и тоналиты, плагиограниты и гранодиориты по [2, табл.4]; 3 – эндербиты, чарнокиты и граниты Умбинского комплекса по [6, табл. 26]; 4 - гранулиты среднего и основного состава и кондолиты по [4].

Отмечается более высокие (в разы) содержания ряда элементов (P, Cl, F, Sr, Ca и др.) и значения показателей (NH₄⁺, NO₃⁻, HCO₃⁻) в пробах воды из родников и скважин, чем в пробах отобранных непосредственно из проточных озёр и из реки Умбы. Например: содержание Ca в пробах воды из реки 0,35-0.89 мг/л, а в пробах из родников и скважин 12.9-28.5 мг/л; Sr – 25.5-56.5 мкг/л и 90.9-198.2 мкг/л, соответственно. Повышенное содержание Sr в воде родников можно объяснить подтоком трещинных вод из пород Умбинского комплекса.

Величина pH в интервале 6.36-8.46, NH₄⁺ - 0.14-1.03 мг/дм³, NO₃⁻ - 0.58-14.4 мг/дм³, HCO₃⁻ - <10-146.3 мг/дм³, Cl – 3.5-40.1 мг/дм³, P – 0.01-0.65 мг/л.

Азот и фосфор являются двумя наиболее важными элементами первичной продуктивности в водных экосистемах. Эти ионы могут быть наиболее ограничивающими факторами первичной продуктивности. Фосфор происходит в результате разложения фосфорсодержащих минералов и минерализации органического материала, который возвращает неорганический фосфор в среду в процессе микробного разложения. С другой стороны, основным источником азота является атмосферный азот; азот

также возвращается в среду в результате разложения органического материала [12, 13, 15,]. Таким образом, по показателям ГСанПиН 2.2.4-171-10 все пробы питьевых источников вполне пригодны для питьевого использования и соответствуют санитарным нормам. Однако расширенное исследование микроэлементного состава позволило установить особенности водных источников по химическим элементам, определяющих специфику и качество питьевой воды. Присутствие ионов таких тяжелых металлов как стронций, литий, цинк и никель в сочетании с галогенами, широко представленными в исследуемых водах, способствует образованию целого комплекса солей этих металлов, которые не элиминируются в процессе водоподготовки и могут влиять на состояние жизненно важных систем и органов человека.

Результаты исследования показывают, что важно не только получить информацию о различных соединениях, которые могут изменить качество воды (для выполнения политики санитарных требований), но и установить набор обязательных физико-химических параметров, которые должны быть измерены и расширены, что должно быть основано на соответствующем применении некоторых показателей качества воды, позволяющих осуществлять временный мониторинг и сравнение между ними доступным и воспроизводимым способом.

По данным В.В. Найденко и Н.А. Толмачевой, применяемые технологии обработки воды из-за повышенного загрязнения водных источников стали в большинстве случаев недостаточно эффективными, в связи с этим водопроводные сооружения не всегда обеспечивают надежную водоподготовку и подачу населению питьевой воды требуемого качества. В связи с существующими проблемами финансирования методы очистки воды внедряются недостаточно высокими темпами [7, 10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используемые нормативы для оценки не дают представления о состоянии качества природных вод. Результаты исследованных нами источников показали необходимость учитывать и нормировать все элементы и соединения питьевых вод

По данным ВОЗ некоторые химические вещества, для которых нормативные величины не установлены, при определенных обстоятельствах могут вызывать обоснованную обеспокоенность [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геологическая карта Кольского региона (северо-восточная часть Балтийского щита) масштаба 1:500 000. (Гл. ред. Ф. П. Митрофанов). – Апатиты, 1996.
2. Гранитоидные формации докембрия северо-восточной части Балтийского щита. Батиева И.Д., Бельков И.В., Ветрин В.Р. и др. – Л.: «Наука», 1978. – 264 с.
3. Карта четвертичных отложений Мурманской области, масштаб 1:500 000 // Информационный отчёт о результатах работ по созданию единой информационно-аналитической системы природопользования и охраны окружающей среды Мурманской области за 2004 год (отв. исп. А.А.Ефимов, ГУГП СЗЦ «Информатика и мониторинг», Приложение №14. – Апатиты: изд. ОАО «КГИЛЦ», 2001.
4. Козлов Н.Е., Иванов А.А., Нерович Л.И. Лапландский гранулитовый пояс – первичная природа и развитие. – Апатиты; изд-во Кольского научного центра АР СССР. – 170 с.
5. Кольская Энциклопедия, т.V: У-Я. (Гл. ред. В.П. Петров). – Мурманск: изд. РУСМА (ИП Глухов А. Б.), 2016. – 576с.: ил.
6. Минеральный и химический состав гранитов Кольского полуострова (сборник анализов) (И.Д. Батиева, И.В. Бельков, В.Р. Ветрин и др.). – Апатиты: изд. Кольский филиал АН СССР, 1978. – 120 с.
7. Найдено В.В. Технологическое перевооружение и реконструкция сооружений подготовки питьевой воды (бассейн реки Волги) / В.В. Найдено, Е.А. Горбачев // Водоснабжение и санитарная техника. - 1994. - №1 2 - С. 24-25.
8. Ниткина Е.А., Баянова Т.Б. ТТГ комплекс Балтийского щита: изотопное U-Pb датирование, Ингозёрский блок (Кольский п-ов) // Современные проблемы магматизма и метаморфизма (Материалы Всероссийской конференции, посвящённой 150-летию академика Ф.Ю. Левинсон-Лессинга и 100-летию профессора Г.М. Саранчиной). Том 2. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2012. – С. 97-100.
9. Схема мощностей четвертичного покрова Мурманской области, масштаб 1:1 000 000 // Информационный отчёт о результатах работ по созданию единой информационно-аналитической системы природопользования и охраны окружающей среды Мурманской области за 2004 год (отв. исп. А.А.Ефимов, ГУГП СЗЦ «Информатика и мониторинг»), Приложение №15. – Апатиты: изд. ОАО «КГИЛЦ», 2001.
10. Толмачева Н.А. Методика прогнозирования качества питьевой воды при чрезвычайных ситуациях в водотоках Текст.: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Омск, 2002 - 28 с.
11. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение приложения. Новосибирск: Академ. изд-во "Гео", 2010. 287 с.
12. AlMaarofi, S.S., Douabul, A.A.Z., Warner, B.G. et al. *Hydrobiologia* (2014) 721: 155. <https://doi.org/10.1007/s10750-013-1657-8>
13. Grosse J., Brussaard C.P.D., Boschker H.T.S. Nutrient limitation driven dynamics of amino acids and fatty acids in coastal phytoplankton. *Limnology and Oceanography* Volume 64, Issue 1. <https://doi.org/10.1002/lno.11040>
14. Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/drinking-water-quality-guidelines-4-including-1st-addendum/en/
15. Kagami M., Hirose Y. & Ogura H. *Limnology* (2013) 14: 51. <https://doi.org/10.1007/s10201-012-0385-5>.

Формирование кислых стоков с отвалов Кизеловского угольного бассейна (Пермский край)

Максимович Н.Г., Мещерякова О.Ю., Березина О.А., Деменев А.Д., Сединин А.М., Хмурчик В.Т.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия, nmax54@gmail.com, olgam.psu@gmail.com

АННОТАЦИЯ. Разработка угольных шахт обычно связана с целым рядом экологических проблем, одна из них – накопление значительного количества пустой породы на прилегающих к шахтам территориях. В статье приводится характеристика отвалов, расположенных на территории Кизеловского угольного бассейна, описан процесс их негативного влияния на окружающую среду, а также результаты ДЗЗ по космоснимкам со спутников Santinel-2 и анализы образцов отвалов с применением оптического, рентгеноструктурного, термического, электронно-микроскопического методов.

Formation of acidic effluents from dumps of the Kizel coal basin (Perm Territory)

Maksimovich N.G., Meshcheryakova O.Yu., Berezina O.A., Demenev A.D., Sedinin A.M., Khmurchik V.T.

Perm State University, Perm, Russia, nmax54@gmail.com, olgam.psu@gmail.com

ABSTRACT. The coal mining is usually associated with a number of environmental problems, one of them is the accumulation of a significant amount of waste rock in the territories adjacent to the mines. The dumps located on the territory of the Kizel coal basin are investigated in the article. Also the process of their negative impact on the environment are described, as well as earth remote sensing results from images from Santinel-2 satellites and analyzes of dump samples using optical, x-ray, thermal, and electron microscopy methods.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных экологических проблем Пермского края является загрязнение окружающей среды в пределах Кизеловского угольного бассейна (КУБ), расположенного в пределах складчатой зоны Западного Урала и разрабатываемого с XVIII века. После ликвидации шахт в 2000-х годах начались разливы кислых шахтных вод из выработанного пространства [4, 11, 12]. За длительный период эксплуатации и разработки бассейна было накоплено значительное количество отвалов пустой породы. Помимо изъятия земель под отвалы, их стоки оказывают резко негативное влияние на поверхностную гидросферу [6, 10, 12].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Извлечение горных пород на поверхность из зоны горного давления и кислородного дефицита сопровождается активизацией таких процессов, как физическое выветривание, окисление, растворение, гидролиз, гидратация и др. Это обуславливает возникновение растворимых и нерастворимых продуктов, негативно влияющих на окружающую среду и инженерные сооружения.

Породы, идущие в отвал, формировались за счет проходки выработок, их ремонта и восстановления, они складировались вблизи стволов шахт в виде терриконов высотой до 60 – 80 м, отвалов хребтовидной формы, а также плоских отвалов. Отвалы состоят из аргиллитов на 60 –

80%, алевролитов 10 – 30%, песчаников 4– 0%, известняков до 6%, пирита до 10%, угля 6–20%, содержат древесину, металлические предметы (трубы, провода и др.). Породы неоднородны по гранулометрическому составу, имеют размер от глинистых частиц до глыб [5].

Взаимодействие извлеченных пород с кислородом приводило к окислению пирита и других минералов с выделением тепла и самовозгоранию отвалов. В результате горения происходил выброс сероводорода и углекислого газа в атмосферу [1]. На сегодняшний день по данным мониторинга очагов возгорания не обнаруживается.

Не менее важной проблемой является взаимодействие атмосферных осадков и подземных вод с породами отвалов. Стоки с них характеризуются низким значением рН 2–3, высоким содержанием различных опасных для окружающей среды компонентов, встречаются превышения по железу – до 6000 ПДКхп, алюминию – до 11000, марганцу – до 880 ПДКхп и другим микрокомпонентам, в том числе бериллию, мышьяку, кадмию и др. Их объем составляет до 32,3 м³/час.

Формирование поверхностных стоков с отвалов, а также попадание окисленных в ходе фильтрации вод в зону аэрации и взаимодействие их с водами первого от поверхности водоносного горизонта приводит к значительному распространению масштабов загрязнения [7].

При взаимодействии кислых стоков с нейтральными речными водами происходит образование техногенного осадка, который переносится вниз по течению как в форме коллоидного раствора, так и в виде влекомых наносов, являясь источником вторичного загрязнения.

Для выявления закономерностей геохимических процессов в породных отвалах КУБа было проведено изучение их минерального состава. Исследование проведено с применением оптического, рентгеноструктурного, термического, электронно-микроскопического, микронзондового методов. Изучались исходные пробы грунтов отвалов, отдельные кристаллы и их агрегаты, монофракции минералов, корочки, различные выцветы, примазки. Для определения площадей, занятых под отвалы, применялись методы дистанционного зондирования Земли по космоснимкам со спутников Santinel-2, также были определены площади, подверженные негативному влиянию от стоков с отвалов. Был изучен химический состав водной вытяжки стоков с отвалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЯ

По данным дистанционного зондирования Земли на территории КУБа, площадью около 1500 км², насчитывается более 100 породных отвалов объемом более 30 млн м³ и площадью 2,6 км². На основании проведенных исследований в них установлено около 60 минералов, среди которых выделены первичные, характерные для угленосной толщи и вмещающих пород: каолинит, иллит, серицит, монтмориллонит, мусковит, кварц, хлорит, пирит, марказит, кальцит, сидерит, олигоклаз, ортоклаз, арагонит, муассанит, циркон, ставролит, гиперстен, рутил, эпидот, цоизит, гранат, турмалин, анатаз, корунд, хромшпинелид, барит, магнетит, ксенотим. Вторичные минералы, образующиеся в породных отвалах, представлены серой, гематитом, маггемитом, тридимитом, кристобалитом, известью, поргландитом, гётитом, гиббситом, ярозитом, алунином, эпсомитом, гипсом, ангидритом, мелан-теритом, метабазаломитом, роценитом, копиапитом, галотрихитом, билинитом, пиккерингитом, калинитом, калиевыми квасцами, сидеротилом, чермигитом, флюорэлластадитом, муллитом [8].

Состав стоков с породных отвалов формируется в результате взаимодействия атмосферных осадков с горными породами отвала. Наиболее интенсивно они образуются во время обильных дождей или весеннего снеготаяния [2, 3]. Ввиду неравномерного поступления осадков в течение года и наличия продолжительного периода с отрицательными температурами, объемы сто-

ков очень неравномерны. В отличие от шахтных вод концентрации загрязняющих веществ могут существенно возрастать в маловодные периоды.

Водные вытяжки из грунтов шахтных отвалов имеют в основном сильнокислую реакцию среды (рН достигает 1,8 – 4), в отвалах, содержащих карбонаты, водородный показатель увеличивается до 5,2 – 7,8. Содержание сульфат-иона достигает 91 г/л, Fe²⁺ – 1 г/л, Fe³⁺ – 6 г/л; Al³⁺ – 11 г/л. Химические анализы водных вытяжек из негорелых грунтов отвалов показывают высокое содержание сульфат-иона (79%), железа двухвалентного (4%), железа трехвалентного (9%), кальция (3%), натрия с калием (2,5%); минерализация – 5700 г/кг, рН среды – 2,8. В составе водных вытяжек из горелых грунтов отвалов преобладают сульфат-ион – 76%, кальций – 6%, натрий и калий – 6%, алюминий – 5,5%, железо трехвалентное – 2,5%, железо двухвалентное – 2%, магний – 1%. Таким образом, в горелых грунтах отвалов повышается содержание растворимых соединений Al в 15 раз, Na+K – в 2 раза, Ca – в 2 раза; уменьшается содержание Fe²⁺ в 2 раза, Fe³⁺ – в 3 раза.

Увеличение содержания алюминия, по-видимому, связано с его высвобождением из алюмосиликатов в процессе горения и образованием растворимых сульфатов (алунигит KAl₃(SO₄)₂(OH)₆, алуноген Al₂(SO₄)₃×17H₂O, к-квасцы KAl(SO₄)₂×12H₂O и др.). Увеличение содержания кальция, возможно, связано с обжигом известняков и образованием окиси кальция (CaO), неустойчивой к воздействию воды. Снижение концентрации железа в водных вытяжках из пород горелых отвалов, скорее всего, связано с образованием в процессе горения значительного количества гематита Fe²O³ –ми-нерала, устойчивого при взаимодействии с водой. Пробы стоков с отвалов показывают крайнюю неравномерность их химического состава (табл.). Эксперименты показали, что добавление щелочных реагентов в количестве, равном 5% от массы отвала, приводит к нейтрализации стоков и, как следствие, выпадению из раствора значительного количества загрязняющих веществ. Одним из наиболее эффективных реагентов, по результатам экспериментов, являются маловостребованные щелочные продукты, образующиеся в процессе производства соды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стоки с отвалов служат источником загрязнения поверхностных и подземных вод. Их инфильтрация в зону аэрации отражается на химическом составе подземных вод, физико-механических и фильтрационных свойствах

грунтов. Воды приобретают агрессивность к бетону. С извлечением пород на поверхность многие элементы из-за своей неустойчивости в условиях земной поверхности переходят в подвижные формы и легко мигрируют в водных растворах. На сегодняшний день мониторинг осуществляется лишь за 30% всех отвалов, это не позволяет учесть их вклад в изменение окружающей среды. Необходимо в дополнение к классическому мониторингу внедрять совре-

менные методы, в том числе дистанционные, что обеспечит получение информации о состоянии окружающей среды в оперативном режиме. Первым этапом явилось создание открытой геоинформационной системы Кизеловского угольного бассейна (<http://kub.maps.psu.ru/>), которая является информационной основой для принятия управленческих решений в части природоохранных мероприятий на совершенно новом качественном уровне.

Таблица 1 – Характерный химический состав стоков с отвалов шахт КУБа, мг/л

| Шахта | pH | SO ₄ ⁻² | Cl ⁻ | Ca ⁺² | Mg ⁺² | Al ³⁺ | Na+K | NH ₄ ⁺ | Fe ³⁺ | Fe ²⁺ | Минерализация |
|--------------------|------|-------------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-------|------------------------------|------------------|------------------|---------------|
| Ключевская | 2,77 | 2065,3 | 117,3 | 160,3 | 60,8 | 497,5 | | | 217,0 | 40,0 | 3157,9 |
| Центральная | 2,35 | 9905,6 | 17,7 | 248,5 | 253,3 | - | - | - | 0,0 | 874,9 | 11280,0 |
| Серова | 1,79 | 29971,2 | 106,4 | 200,4 | 151,9 | 4203,5 | | - | 302,0 | 7348,0 | 42283,4 |
| Тасжная | 2,75 | 3430,8 | 35,4 | 300,6 | 91,1 | 175,3 | 353,1 | 10 | 0,0 | 237,3 | 4635,6 |
| Гремячинская | 2,44 | 2039,9 | 46,1 | 300,6 | 60,7 | 0,0 | 200,4 | 1,2 | 0,0 | 209,4 | 2862,1 |
| Усьва -3 | 3,62 | 57,64 | 25,5 | 14,03 | 3,6 | - | 15,1 | 0,0 | 0,6 | 0,2 | 117,1 |
| Им. 40 лет Октября | 2,20 | 9968,3 | 140,3 | 460,9 | 182,9 | 364,2 | 575,8 | 3,2 | 27,9 | 1870,9 | 13600,5 |
| Шумихинская | 1,99 | 26427 | 69,4 | 340,6 | 279,5 | 2091 | 615,2 | 5,6 | 1745,3 | 3351,0 | 34935,5 |
| Нагорная | 2,70 | 12981,7 | 93,6 | 460,9 | 413,1 | 1334,5 | 959,8 | 12,6 | 97,7 | 363,0 | 16720,1 |
| Центральная | 2,87 | 2781,9 | 99,2 | 140,2 | 85,0 | 267,1 | 234,9 | 5,1 | 0,0 | 96,3 | 3711,4 |
| Широковская | 2,90 | 500,9 | 35,4 | 95,1 | 15,1 | 9,4 | 30,3 | 2,8 | 0,0 | 30,7 | 721,3 |
| Коспашская | 2,39 | 5099,9 | 53,8 | 260,5 | 72,9 | 202,3 | 399,5 | 5,0 | 363,3 | 586,4 | 7047,7 |

Рекультивация отвалов, осуществляемая на территории КУБа, не приносит необходимого эффекта, а в большинстве случаев даже усугубляет экологическую ситуацию. Разравнивание конусных породных отвалов приводит к увеличению площади контакта с кислородом, интенсификации процессов выноса загрязняющих веществ.

Таким образом, необходимо усовершенствовать способы рекультивации отвалов, в том числе с применением геохимических барьеров [13]. Для очистки загрязненных подземных вод разработана технология с использованием траншей с отсевами дробления известняка на пути потока кислых вод [6].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-05-50073 и № 17-45-590793.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айруни А. А. Охрана окружающей среды при подземной добыче угля: обзор ЦНИЭИуголь. – М., 1979. – 48 с.
2. Баньковская В. М., Максимович Н. Г. Геохимические изменения природной среды в районах размещения отвалов угледобывающей промышленности // География и природные ресурсы. – 1989. – № 2. – С. 42–45.
3. Калаева С. З., Богданов С. М., Лукин Н. О., Огер А. А. Породные отвалы угольных шахт России // Изв. ТулГУ. Науки о Земле. – 2016. – № 1. – С. 3–22.
4. Красавин А. П., Сафин Р. Т. Экологическая реабилитация углепромышленных территорий Кизелов-

ского бассейна в связи с закрытием шахт. Пермь: ИПК «Звезда», 2005. – 287 с.

5. Максимович Н. Г. Геохимия угольных месторождений и окружающая среда // Вестник Перм. ун-та. – 1997. – Вып. 4. Геология. – С. 171–185.
6. Максимович Н. Г. Создание геохимических барьеров для очистки стоков породных отвалов // Уголь, 2006. – № 9. – С. 64.
7. Максимович Н. Г., Пьянков С. В. Кизеловский угольный бассейн: экологические проблемы и пути решения. Пермь, 2018. – 288 с.
8. Потапов С. С., Максимович Н. Г., Паршина Н. В. Список минералов горелых отвалов Челябинского и Кизеловского угольных бассейнов // Минеральное сырье Урала, 2006. – № 6 (10). – С. 43–52.
9. Тарасенко И. А. Геохимические особенности состава и закономерности формирования подземных вод в природно-техногенных гидрогеологических структурах районов ликвидированных шахт. М., 2018. – 247 с.
10. Donovan J. J., Leavitt B. R., Werner E. Long-term changes in water chemistry as a result of mine flooding in closed mines of the Pittsburgh coal basin, USA // Sixth International Conference Acid Rock Drainage (6th ICARD: Cairns, Queensland, 14–17 July 2003). – 2003. – P. 869–875.
11. Orem W. H., Finkelman R. B. Coal formation and geochemistry. In: Mackenzie F. T. (ed), Holland H. D., Turekian K. K. (executive eds). Treatise on Geochemistry. – 2003. – Vol. 7. – P. 191–222.
12. Price P. Water quality impact from the discharge of coal mine wastes to receiving streams: comparison of impacts from an active mine with a closed mine / Price, P., & Wright, I. A. // Water, Air, and Soil Pollution. 2016. – № 5. – P. 155–156. doi:10.1007/s11270-016-2854-7.
13. Siddharth S., Jamal A., Dhar B. B., Shukla R. Acid-base accounting: a geochemical tool for management of acid drainage in coal mines // Mine Water Environ. – 2002. 21. – P. 106–110.

Особенности состава снежного покрова в районе Акташского ртутного месторождения (Улаганский район, Республика Горный Алтай)

Малов В.И., Густайтис М.А., Мягкая И.Н., Сарыг-оол Б.Ю., Сурков О.Н., Лазарева Е.В.

Институт геологии и минералогии имени В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, malov@igm.nsc.ru

АННОТАЦИЯ: Состав снега, отобранного в районе Акташского ртутного месторождения относятся Ca-Mg-HCO₃ и Ca-Mg-SO₄-HCO₃ типу. Общая минерализация варьирует от 12.5 до 35.5 мг/л. В снеге присутствует большое количество тверды частиц (19.2-1031.1 мг/л), которые являются основным источником минерализации снега. Общее содержание Hg в снеге на исследуемой территории, сильно зависит от места обора и различается на 3и порядка (0.05-16 мкг/л). Преобладающая форма нахождения ртути в снеге – фракция растворенной Hg вместе с коллоидами.

Features of the snow cover composition in the Aktash mercury deposit region (Ulagansky District, Altai Republic)

Malov V.I., Gustaitis M.A., Myagkaya I.N., Saryg-ool B.Yu., Surkov O.N., Lazareva E.V.

Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia, malov@igm.nsc.ru

ANNOTATION: The snow composition of the region in the Aktash mercury deposit is Ca-Mg-HCO₃ and Ca-Mg-SO₄-HCO₃ type. Total dissolved solids varies from 12.5 to 35.5 mg / L. Snow contains large amount of solid particles (19.2-1031.1 mg / L) that are the main source of snow mineralization. The total content of mercury in snow of the territory strongly depends on the sampling place and varies by 3 orders of magnitude (0.05-16 µg / L). The predominant Hg form in snow is dissolved with colloids fraction.

ВВЕДЕНИЕ

С увеличением возраста человека вырастает риск заболеваний связанных с накоплением токсичных веществ в организме, например, таких как тяжелые металлы. В современном мире развитие технологий и медицины позволило увеличить продолжительность жизни [13]. Что послужило стимулом к изучению районов проживания, на наличие повышенных концентраций токсичных элементов, возможности их миграции, концентрирования или рассеивания. Помимо загрязнений типичных для всех урбанизированных территорий (выбросы автотранспорта, котельных, заводов и т.д.) [1], каждый регион имеет свой специфический набор источников загрязнения окружающей среды, которые обусловлены природным геолого-геохимическим фоном и горно-перерабатывающей промышленностью или старыми складированными отходами, расположенными в районе. Одним из важных понятий в данном вопросе являются – ореолы рассеяния элементов. Одним из способов оценки ореолов рассеяния в воздушной среде является оценка снежного покрова.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

На территории Сибири известны три крупные ртутные провинции: Алтай-Саянская, Забайкальская и Верхояно-Колымская, входящие в состав глобальных ртутных поясов. Акташское ртутное месторождение расположено в преде-

лах Ануйско-Чуйского преддугового прогиба, на сочленении Кубадринской и Курайской ветвей Курайского глубинного разлома Алтае-Саянской складчатой области [12]. Месторождение относится к карбонатно-киноварному эпитеpмальному типу [2] и приурочено к зоне полого сброса (Акташского надвига), лежащее крыло которого сложено нижнекембрийскими известняками с прослоями песчаников, выходящее – среднекембрийскими глинисто-известковыми сланцами и алевролитами. Месторождение разрабатывалось Акташским горно-металлургическим предприятием (АГМП) с 1942 по 2007 г. За время работы были сформированы отвалы с отходами, которые в настоящий момент являются источником токсичных элементов, главным из которых является Hg. Среднее содержание Hg в отходах 78- 25000 мг/кг [4]. В период максимального снегозапаса (4-10 марта 2019 г) было отобрано 20 проб снега непосредственно возле АГМП, в местах проживания людей и наиболее часто посещаемых туристами (Чуйская ГЭС, оз. Гейзерное, оз. Чёйбеккель, Красные ворота, Курайская степь, рис. 1).

Опробование проведено методом шурфа на всю мощность снежного покрова, за исключением 5 см над почвой. Пробу делили на 2 части: 1 – упаковывали в полиэтиленовые пакеты для последующего отбора твердого осадка, 2 – упаковывали во флаконы с широким горлом из боросиликатного стекла («Simax», V=2000 ml) для

определения химического состава снега и содержаний Hg. Отобранный снег, для определения химического состава и концентраций Hg топили при температуре 20-22°C и фильтровался через мембранные фильтры (0.45 мкм) из ацетата целлюлозы (type 11106-47-N; Sartorius Stedim) для разделения взвешенной (ВЗ) и растворенной+коллоиды (РК) форм Hg. Содержание Hg в пробах определено методом «холодного пара» с последующим определением атомарной Hg методом атомной абсорбции на анализаторе «РА-915М» с приставкой «ПП-92», фирмы «Льюмэкс» (Россия) (ISO 12846-2012). Предел обнаружения составляет 0,02 мкг/л, относительная погрешность измерений составляет 20%. Анионный состав изучался методом капиллярного электрофореза и потенциметрически (ионселективные электроды; «Капель 103Р», «Льюмэкс», Россия). Пределы обнаружения 10-3-10-4% (ПНДФ 14.2:4.176-2000. Катионный состав проб исследовался методом ИСП-МС (Agilent 7500, США). Для определения содержания твердых частиц в снеге, пробы отобранные в полиэтиленовые пакеты, топились при температуре 20-22°C и фильтровали через обеззоленные фильтры «синяя лента», размер пор 2-3 микрона (АО «ЭКОС-1», Москва). Затем фильтры взвешивались, вычитался вес чистого фильтра до фильтрации (ранее взвешенный), и на основании этого рассчитывалась концентрация твердых частиц в снеге. рН измерялся потенциметрическим методом («Анион 7051», Инфраспак-Аналит). Градуировка электрода проводилась по стандартным буферным растворам с рН 1.68-4.01-6.86-9.18.

Абсолютная погрешность при измерении рН соответствует ± 0.02 .

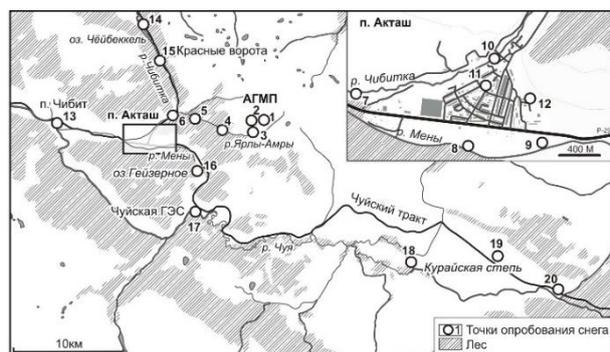


Рис. 1. Схема опробования снега

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растопленный снег относится в основном к Ca-Mg-HCO₃ типу, ультрапресным (в среднем минерализация (TDS) = 20.1 мг/л, от 12.5 до 35.5 мг/л), нейтральным/слабощелочным (рН 5.28-7.85, в среднем 6.53) растворам. В п.Акташ

(рис. 2, точки 7 и 12), в районе озера Чейбекель (рис. 2, точка 13) и в Курайской степи (рис. 2, точка 18), где установлены более высокие концентрации сульфат (до 1.9 мг/л) и хлорид-ионов (до 1.3 мг/л), раствор относится к Ca-Mg-SO₄-HCO₃ типу. При этом рН и TDS не сильно отличается от средних значений (TDS = 20.1 мг/л, рН=6.53). Часть значений рН на исследуемой территории отличаются от рН для региона (5.6) [3] и для других горных районов Мира, относящихся к средним широтам (4.78-5.88) [7]. Отличия установлены в районе АГМП, там достигаются наибольшие значения рН – 6.53-7.85. Для этих проб характерны наиболее постоянный состав (Ca-HCO₃), при широком диапазоне TDS (13.4-33.7 мг/л).

Концентрация частиц составляет от 19.2 до 1031 мг/л. Наиболее высокие значения отмечаются в п. Акташ (пробы 7 – 12, среднее значение 298 мг/л). Стоит отметить, что столь экстремальные значения возникли за счет крупных, тяжёлых частиц горных пород и частиц техногенного происхождения (размер более 0.5 мм). Наименьшие значения установлены местах, наиболее часто посещаемых туристами (пробы 13-17, среднее 54.2 мг/л).

Интересно отметить, что многие работы, рассматривающие снег и аэрозоли в качестве показателя антропогенного загрязнения на примерах Арктических регионов, удаленных от источников загрязнения, опираются на содержание SO₄ и не рассматривают содержание HCO₃ [8]. Однако признано влияние пыли, приводящее к увеличению рН, TDS и содержанию HCO₃ в дождевой воде [11].

A.Lone с соавторами [9] в ходе изучения снежного покрова Гималайских гор показали, что именно HCO₃, а не SO₄ играет принципиальную роль в характеристике снега и существует корреляция HCO₃ с рН и TDS. В нашей работе установлено, что существует значимая корреляция между концентрациями HCO₃ и TDS ($r = 0.87$, $\alpha = 0.01$), а также корреляция между Ca и TDS ($r = 0.85$, $\alpha = 0.01$). Данные зависимости указывают, что преобладающим источником минерализации в снеге являются карбонатные частицы. Однако, как уже было раньше сказано, в некоторых пробах (точки 7, 12, 18) установлены более высокие концентрации сульфат- и хлорид-ионов, что указывает на антропогенные источник на равне с вышеупомянутым. Также существует зависимость TDS и концентрацией твердых частиц, находящихся в снеге (рис. 3). Крупные частицы, вносят большой вклад в массу твердого осадка снега. Однако вследствие своих размеров, вклад в увеличение минерализации снега при таянии они вносят

меньше, чем частицы меньшего размера, но такой же массы. Поэтому пробы с высокими значениями концентраций твердых частиц были убраны из расчетов. Данные зависимости

иллюстрирует, что основной вклад в минерализацию снега дают пылевые частицы.

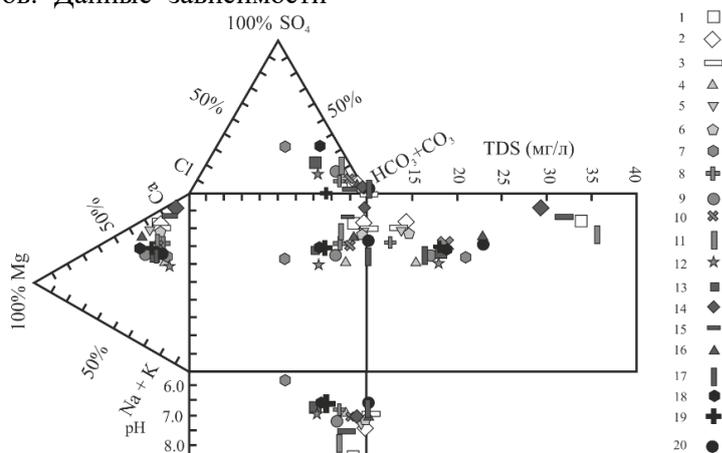


Рис. 2. Диаграмма Дурова для снега в районе Акташского месторождения и его окрестностей. Номера точек соответствуют номерам точек на рис. 1

Общее содержание Hg в снеге, отобранном со всей исследуемой территории, различается на 3и порядка (0.05-16 мкг/л). Наиболее высокие содержания Hg (11-16 мкг/л) установлены в снеге на территории АГМП (точки 1-3, рис. 1). По мере удаления от рудников (точка 4-6) концентрации снижаются с 4.35 до 0.7 мкг/л. В поселке Акташ содержание Hg варьирует 0.06-0.38 мкг/л, при среднем 0.16 мкг/л. Среднее содержание Hg в снеге наиболее посещаемых туристами мест составляет 0.18 мкг/л, при разбросе 0.05-0.42 мкг/л. В снеге Курайской степи содержания варьируют от 0.1 до 0.29 мкг/л.

14)), содержит Hg(ПК) (0.13 мкг/л; 52% от валового содержания и 0.32 мкг/л; 76% от валового содержания) в немного большем количестве, чем в поселке Акташ, но доля этой фракции здесь меньше. В районе, что юго-восточнее АГМП (Чуйская ГЭС и Гейзерное озеро) значение минимальное среди рассматриваемых точек исследования – 0.036 мкг/л Hg(ПК).

Н.С. Фроловой с соавторами [6] проведена пространственно-временная оценка изменения уровня загрязнения атмосферы Алтая ртутью в районе горы Белуха по изменению содержания в ледниковом керне (0.0002-0.0063 мкг/л). Делается вывод, что основным источником ртути с 1940 по 2001 года выступали повышенные эманации Алтае-Саянской ртутной провинции. Содержания Hg в снеге вокруг посёлка Акташ намного превосходят содержания во льду ледника г. Белуха это обусловлено близостью АГМП.



Преобладающая форма нахождения ртути в снеге – РК. В районе АГМП содержание Hg (РК) достигает максимума и составляет 12.8 мкг/л (80% от валового содержания Hg). В поселке Акташ почти вся ртуть также находится в форме РК (80-90% от валового содержания Hg), но содержания много ниже, чем в районе АГМП (в среднем 0.1 мкг/л). Снежный покров, отобранный северо-западной от АГМП (достопримечательный район, известный как Красные ворота (точка 15) и район оз.Чёйбеккель (точка

Рис. 3. График зависимости минерализации (TDS) и количества твердых частиц в снеге. Крестом перекрестены, значения, не взятые при расчете регрессионной модели

Пробы отобранные в Курайской степи, отличаются не только низким содержанием Hg по сравнению с пробами отобранными в п.Акташ и АГМП, но и формой нахождения ртути. в Курайской степи взвешенная часть преобладает над растворенной вместе с коллоидами фракцией. Содержание Hg(ПК) равны 0.01 мкг/л (10% от валового содержания) в пробе 18, 0.12 мкг/л (41% от валового содержания) в пробе 19, и 0.05 мкг/л (31% от валового содержания) в пробе 20.

Преобладание ртути в растворенной с коллоидами форме указывает на то, что загрязнения территории происходит не только за счет пыле-

вых частиц с рудников, но и за счёт эманаций газообразной ртути, как из отходов, так и из глубоких разломов Курайской зоны. Кроме того, не исключено, что в самом снеге возможно происходит процессы окислительного выщелачивания минералов, поступающих с пылью, что способствует увеличенной доли растворенной с коллоидами ртути. Также вклад дает поступление ртути из атмосферы, за счет сорбции Hg(II) на частицах, выпадающих с осадками [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были исследованы 20 образцов снега, отобранных в марте 2019 года, в районе Акташского месторождения. Химический состав растопленный снег регулируется двумя основными факторами: пылевой нагрузкой и антропогенным фактором. Преобладание ртути в растворенной форме над взвешенной указывает, что поступление ее в снег связано с такими факторами, как эманация газообразной ртути из разломов и отходов (окислительное выщелачивание) и поступление из атмосферы.

Работа проведена в «ЦКП многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН» при поддержке гранта РНФ 18-77-10056.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авессаломова И.А. Анализ ландшафтно-геохимической ситуации при изучении городов // Эколого-геохимическая оценка городов различных регионов страны: сборник научных статей. М.: ИМГРЭ, 1991. – С. 4 – 11.
2. Кузнецов В.А. Тектоническое районирование и основные черты эндогенной металлогении Горного Алтая // Вопросы геологии и металлогении Горного Алтая 1963. Изд-во СО АН СССР. С. 6–68;
3. Ревич Б.А., Сает Ю.Е., Смирнова Р.С. Методические рекомендации по оценке степени

загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. – М. 1990. – 67 с.

4. Робертус Ю.В., Любимов Р.В., Сакладов А.С. Новые данные о вещественном составе сырья и отходов Акташского ГМП // Бюлл. "Природные ресурсы Горного Алтая". – 2006. – № 1. – С. 83-85
5. Schroeder, W. H. and Munthe, J.: Atmospheric mercury – an overview, Atmos. Environ. 32, 5. 809–822. 1995.
6. Frolova, N.; Eyrikh, S.; Papina, T.; Schwikowski, M. Spatiotemporal evaluation of atmosphere mercury pollution in Altai from layer-by-layer analysis of Belukha ice core. Chemistry for Sustainable Development 2008, 16, 227–234.
7. Hidy George M Hidy, Snowpack and precipitation chemistry at high altitudes. Atmospheric Environment. V. 37, Issues 9–10. 2003. P. 1231-1242.
8. Lai Alexandra M. Lai, Shafer Martin M. Shafer, Jack E. Dibb, Chris M. Polashenski, James J. Schauer. Elements and inorganic ions as source tracers in recent Greenland snow. Atmospheric Environment. V. 164.2017.P. 205-215.
9. Lone , A., Jeelani, G., Deshpande, R.D. et al. Hydrochemical assessment (major ions and Hg) of meltwater in high altitude glacierized Himalayan catchment. Environ Monit Assess 191. 213. 2019.
10. Petrukhin, O.M., 1992. Analiticheskaya Khimiya. Khimicheskie Metody Analiza. (Analytical Chemistry: Chemical Methods of Analysis), Khimiya, Moscow, p. 400 p
11. Rogora M., Mosello R. & Marchetto A.. Long-term trends in the chemistry of atmospheric deposition in Northwestern Italy: the role of increasing Saharan dust deposition, Tellus B: Chemical and Physical Meteorology. 56:5. 2004. P. 426-434.
12. Vasiliev O.F., Obolenskiy A.A., Yagolnitser M.A. Mercury as a pollutant in Siberia: sources, fluxes and a regional budget. Sci Total Environ, 213 (1998), pp. 73-84
13. <https://www.gks.ru/> Сайт федеральной службы государственной статистики.

Вариации и условия формирования состава природных вод в пределах крупной нефтехимической промзоны на востоке Европейской России

Мусин Р. Х., Галиева А. Р., Кудбанов Т. Г.

Казанский федеральный университет, Казань, Россия, E-mail: Rustam.Musin@kpfu.ru

АННОТАЦИЯ: В статье рассматриваются характер и степень трансформации гидрогеоэкологических условий Нижнекамской промзоны в Республике Татарстан. Показано, что за последние 40 лет составы природных вод не претерпели каких-либо существенных изменений. Загрязнение подземных вод носит локальный характер, тяготея к промплощадкам, шламонакопителям и полигонам захоронения промышленных отходов. Основные особенности состава пресных подземных вод определяются взаимодействием атмосферных осадков с почвами и породами верхней части разреза.

Variations and conditions for the formation of the composition of natural waters within a large petrochemical industrial zone in eastern European Russia

Musin R. Kh., Galieva A. R., Kudbanov T. G.

Kazan Federal University, Kazan, Russia, E-mail: Rustam.Musin@kpfu.ru

ABSTRACT: The article discusses the nature and degree of transformation of the hydrogeoeological conditions of the Nizhnekamsk industrial zone in the Republic of Tatarstan. It has been shown that over the past 40 years, the composition of natural waters has not undergone any significant changes. Groundwater pollution is local in nature, tending to industrial sites, sludge collectors and industrial waste landfills. The main features of the composition of fresh groundwater are determined by the interaction of atmospheric precipitation with soils and rocks of the upper part of the section.

ВВЕДЕНИЕ

Крупные промышленные зоны являются одними из наиболее мощных центров загрязнения окружающей среды. Наиболее неблагоприятные геоэкологические условия складываются в районах нефтеперерабатывающих и нефтехимических промышленных комплексов. В работе рассматриваются гидрогеоэкологические условия Нижнекамской промзоны, являющейся крупнейшей в Европе. Основное внимание уделено составу подземных вод верхней части разреза – особенностям их изменения во времени и условиям формирования.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования явились подземные и поверхностные воды, а также основные разновидности пород разреза в пределах Нижнекамской промышленной зоны Республики Татарстан. Она включает такие крупные предприятия, как: ПАО “Нижнекамскнефтехим”, ПАО “Нижнекамскшина”, АО “ТАНЕКО”, ОАО “ТАИФ-НК”. В настоящее время объём ежегодно перерабатываемой нефти превышает 16 млн. т.

Нижнекамская промзона расположена на достаточно высоком и широком залесённом водоразделе по левобережью р. Кама, восточнее г. Нижнекамск [3, 4]. Общая её площадь – не менее 20 км², превышение над основным базисом эрозии (дренирования) – 150–160 м. Верхняя

часть геологического разреза сложена комплексами полигенных карбонатно-терригенных образований уржумского, казанского и уфимского ярусов средней и нижней перми общей мощностью около 250 м [1, 7]. Максимальным площадным распространением пользуются пестроцветные отложения верхнеказанского подъяруса. Залегающие в основании нижнеказанского подъяруса “лингуловые глины” слагают региональный водоупор. Его мощность в районе – 8–12 м. В составе “лингуловых глин” участками отмечаются гипсовые выделения в виде отдельных зерен и мелких желваков. Водоупорный горизонт перекрывает континентальные песчано-глинистые отложения шешминского горизонта уфимского яруса, которые также отличаются локально проявленной разнотипной загипсованностью. Преобладающим развитием в рассматриваемой части разреза пользуются глины, доля которых – не менее 60%. Венчает разрез комплекс покровных четвертичных элювиально-делювиальных суглинков мощностью 1–20 м, перекрытых почвенно-растительным слоем. Преобладающим развитием пользуются чернозёмные и серые лесные почвы. Их мощность 0,2–0,6 м.

Нижнекамская промзона является областью развития межпластовых подземных вод (ПВ), формирующих типичные междуречные потоки. Областями их питания являются водораздель-

ные пространства, а разгрузки – речные долины. Разноуровневые водоносные горизонты связаны нисходящим перетеканием. Мощность зоны пресных ПВ достигает 250 м. Поверхностная гидросеть в районе исследований представлена верховьями многочисленных ручьёв. В меженное время их существование связано лишь с разгрузкой ПВ.

Для выявления характера и степени изменения во времени качественных показателей химического состава природных вод использованы данные разномасштабных и разновременных геологосъемочных и тематических работ, результаты исследований одного из действующих полигонов захоронения промышленных отходов; полевые и аналитические исследования авторов в пределах одной из промплощадок (~2 км², 2017 г.) и окрестностей промзоны (~220 км², 2018-2019 гг.) [3, 5, 8].

Для выявления условий формирования состава природных вод проведен анализ водных вытяжек с основных пород разреза. Подготовка вытяжек осуществлялась следующим образом – 100 граммов размельченной породы (фракции менее 1 мм) заливались 1 литром дистиллированной воды. Периодически емкости интенсивно встряхивались. Через одни сутки вытяжки фильтровались и подвергались аналитическим

исследованиям. Собственная аналитика включала – определение pH, перманганатной окисляемости, содержаний основных ионов: HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, Br⁻, F⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺; концентраций ряда тяжёлых металлов: Fe, Mn, Cd, Pb, As, Cr, Co, Cu, Ni, Zn, а также нефтепродуктов. Ионный состав определялся на хроматографе Dionex ICS-1600, металлы детектировались на атомно-абсорбционном спектрометре ContraAA-700, а нефтепродукты – с помощью газового хроматографа Кристаллюкс-4000М.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные площадного гидрогеохимического изучения [3] свидетельствуют о том, что каких-либо существенных изменений химического состава ПВ в верхней части разреза за последние 40 лет в окрестностях промышленной зоны не произошло (табл. 1, удаление опробованных родников от ограничений предприятий промзоны составляет 0,1-6,0 км). Составы поверхностных вод и ПВ по опробованию в летнюю межень 2018 г. очень близки (табл. 2). При этом в первых отмечаются несколько более высокие уровни окисляемости и концентраций SO₄²⁻, Cl⁻, Br⁻.

Таблица 1. Особенности состава ПВ верхней части разреза в окрестностях Нижнекамской промзоны

| Период времени | Кол-во проб | Минерализация, мг/л | Жёсткость, ммоль/л | Окисляемость, мгО/л | pH | Преобладающий тип воды |
|----------------|-------------|----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--|
| 1979-1980 гг. | 9 | 382-509,5 448,9±50,06 | 3,8-6,0 5,12±0,68 | 1,1-5,7 3,3±1,79 | 7,4-8,4 7,94±0,37 | HCO ₃ /Ca, HCO ₃ /Mg-Ca |
| 1994-1999 гг. | 27 | 347,6-623,2 489,9±60,82 | 4,1-7,6 5,44±0,77 | 1,28-4,48 2,28±0,99 | 6,7-8,1 7,35±0,43 | HCO ₃ /Mg-Ca |
| 2018 г. | 16 | 417,3-587,0 482,8±36,72 | 3,02-6,33 5,38±0,76 | 0,48-4,08 1,60±1,35 | 7,18-8,06 7,43±0,22 | HCO ₃ /Ca, HCO ₃ /Mg-Ca |

Примечание. В этой и последующих таблицах в числителе – предельные значения (минимум-максимум), в знаменателе – среднее и стандартное отклонение; под жёсткостью понимается общая жёсткость.

Таблица 2. Сопоставление составов подземных и поверхностных вод в окрестностях промзоны

| Тип природных вод | Кол-во проб | Минерализация, мг/л | Жёсткость, ммоль/л | Окисляемость, мгО/л | Нефтепродукты, мг/л | Преобладающий тип воды |
|-------------------|-------------|---------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|--|
| Подземные | 16 | 417,3-587,0 482,8±36,7 | 3,02-6,33 5,38±0,76 | 0,48-4,08 1,60±1,35 | 0,020-0,065 0,032±0,017 | HCO ₃ /Ca, HCO ₃ /Mg-Ca |
| Поверхностные | 25 | 240-614,9 492,6±72,4 | 2,24-7,09 5,63±1,18 | 0,48-6,08 2,82±1,56 | 0,004-0,19 0,041±0,05 | HCO ₃ /Ca, HCO ₃ /Na-Ca |

Несколько иная ситуация отмечается на промплощадках, а также в пределах и ближайших окрестностях шламонакопителей и полигонов захоронения промышленных отходов. Минерализация грунтовых вод здесь может достигать 7–12 г/л; жесткость 70–135 ммоль/л; концентрации наиболее характерных загрязнителей (мг/л): нефтепродукты – до 500–982; фе-

нолы – до 13,9; железо общее – до 153. Однако уже на небольшом удалении (150-200 м) от указанных промобъектов возможно снижение концентраций компонентов-загрязнителей на один порядок и более. Процессы самоочищения природных вод приводят к тому, что уже на удалении 1,0-1,5 км (по направлению фильтрационного потока) от крупного действующего почти 40 лет полигона захоронения промышленных

отходов признаки загрязнения как поверхностных вод, так и ПВ отсутствуют [5, 8]. Об условиях формирования состава природных вод

можно судить по водным вытяжкам с основных разновидностей пород верхней части разреза Нижнекамской промзоны (табл. 3).

Таблица 3. Особенности состава водных вытяжек (интегральные показатели)

| Породы | Индекс | Кол-во проб | Минерализация, мг/л | Жёсткость, ммоль/л | Окисляемость, мгО/л | pH | Преобладающий тип воды |
|-----------------|--------------------------------|-------------|----------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| Почвы | Q | 14 | 37,37-229,7 128,4±74,3 | 0,37-2,85 1,35±0,93 | 6,24-12,88 9,90±2,45 | 6,5-7,58 7,00±0,41 | HCO ₃ /Ca |
| Суглинки | Q | 7 | 28,44-135,9 73,12±43,39 | 0,22-1,60 0,73±0,59 | 2,0-14,24 5,64±4,47 | 6,42-7,65 6,94±0,41 | HCO ₃ /Na-Ca |
| Песчаники | P ₂ kz ₂ | 5 | 18,21-90,77 65,28±27,62 | 0,23-1,09 0,76±0,32 | 0,4-2,4 1,55±0,72 | 6,78-8,05 7,41±0,45 | HCO ₃ /Ca |
| Песчаники | P ₁ ss | 2 | 93,4-123,2 108,3±21,1 | 1,04-1,51 1,27±0,33 | 2,56-3,12 2,84±0,40 | 7,47-7,74 7,61±0,19 | SO ₄ -HCO ₃ /Ca |
| Алевриты | P ₂ kz ₂ | 3 | 87,73-112,7 99,1±12,64 | 1,00-1,30 1,13±0,15 | 0,48-1,12 0,69±0,37 | 7,32-7,51 7,39±0,10 | HCO ₃ /Ca |
| Алеврит | P ₁ ss | 1 | 94,11 | 0,68 | 0,72 | 7,83 | HCO ₃ /Na-Mg-Ca |
| Глины | P ₂ kz ₂ | 7 | 99,3-130,9 112,8±10,6 | 0,74-1,53 1,17±0,26 | 0,16-1,2 0,85±0,34 | 7,44-7,91 7,68±0,18 | HCO ₃ /Ca |
| Глина заглинов. | P ₂ kz ₁ | 1 | 2486,417 | 38,70 | 2,08 | 7,15 | SO ₄ /Ca |
| Известняки | P ₂ kz ₂ | 2 | 101,6-110,2 105,9±6,1 | 1,15-1,20 1,17±0,04 | 0,32-0,88 0,6±0,4 | 8,01-8,16 8,09±0,11 | HCO ₃ /Ca |

Основными минерализаторами ПВ являются почвы, глины и карбонатные породы. Ниже уровня “лингуловых глин” основное значение в формировании минерализации и состава ПВ начинают играть гипсы, присутствующие в виде отдельных мелких зёрен, желваков, линз и маломощных прослоев. Прямое сопоставление данных таблиц 1-3 свидетельствует, что минерализация и жесткость водных вытяжек составляют около 20-25 % от значений соответствующих параметров ПВ. Однако если учесть реальные условия формирования состава вытяжек и ПВ, а именно – его длительность (одни сутки против многих десятков лет) и парциальное давление углекислого газа (0,03 % против 0,08-12 % по [2] и до 15-20 % по [6]), обуславливающее повышенную углекислотную агрессивность вод и, соответственно, их выщелачивающую способность, то можно утверждать, что практически все особенности состава природных вод Нижнекамской промзоны, за пределами промплощадок и различных приемников отходов, объясняются взаимодействием атмосферных осадков с почвами и породами разреза (такой вывод нами был сделан и для других районов Татарстана [2]). Атмосферные осадки в пределах Нижнекамской промзоны по результатам изучения снегового покрова в 2019 г. имеют минерализацию не более 40 мг/л и pH в диапазоне 4,89-6,7.

Для объяснения несколько повышенных в природных водах концентраций SO₄²⁻, Cl⁻, Br⁻ допускается аэрогенное загрязнение этими компонентами земной поверхности. Также взаимодействие в системе вода-порода хорошо объясняет уровни содержаний анализированных тяжёлых металлов. Природные воды вне зон антропогенного воздействия часто имеют несколько повышенные относительно ПДК для питьевых вод концентрации Fe и Mn, при крайне низких содержаниях др. металлов. Подобные уровни концентраций характерны и для водных вытяжек (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нижнекамская промзона на большей части своей территории характеризуется преобладанием природных условий в формировании состава как поверхностных, так и, в большей степени, подземных вод. Это преимущественно гидрокарбонатные магниевые-кальциевые воды с минерализацией 0,3-0,6 г/л и жёсткостью 3-7 ммоль/л. За последние 40 лет их состав не претерпел каких-либо существенных изменений. Загрязнение, участками весьма интенсивное, характеризуется узколокальным распространением. Это связано с высокими буферными свойствами геологической среды [4, 5]. Основные особенности состава природных вод удовлетворительно объясняются взаимодействием первичных атмосферных осадков с почвами и породами верхней части разреза.

Таблица 4. Особенности микрокомпонентного состава водных вытяжек

| Породы | Индекс | Кол-во проб | Fe, мг/л | Mn, мг/л | Cu, мг/л | Zn, мг/л | Pb, мкг/л |
|-----------------|--------------------------------|-------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| Почвы | Q | 14 | 0,0-3,94 1,96±1,31 | 0,04-13,7 1,50±3,61 | 0,002-0,053 0,016±0,014 | 0,002-0,13 0,035±0,04 | 0,21-13,32 4,58±3,45 |
| Суглинки | Q | 7 | 0,29-4,26 2,50±1,61 | 0,02-0,21 0,13±0,08 | 0,004-0,017 0,011±0,006 | 0,004-0,06 0,024±0,02 | 0,73-7,41 2,84±2,28 |
| Песчаники | P ₂ kz ₂ | 5 | 0,08-2,34 0,71±0,93 | 0,01-0,03 0,019±0,01 | 0-0,002 0,0004±0,001 | 0,001-0,005 0,003±0,002 | 0,08-1,21 0,61±0,5 |
| Песчаники | P ₁ ss | 2 | 0,0 | 0,008-0,01 0,01±0,002 | 0-0,0013 0,0006±0,001 | 0-0,001 0,0005±0,001 | 0,46-0,49 0,48±0,02 |
| Алевролиты | P ₂ kz ₂ | 3 | 0,56-1,35 0,97±0,4 | 0,01-0,03 0,02±0,01 | 0,002-0,007 0,004±0,002 | 0-0,005 0,002±0,003 | 0,23-1,16 0,6±0,49 |
| Алевролит | P ₁ ss | 1 | 0,21 | 0,009 | 0,003 | 0,005 | 0,23 |
| Глины | P ₂ kz ₂ | 7 | 0,23-1,31 0,64±0,44 | 0,005-0,09 0,03±0,03 | 0,0004-0,013 0,004±0,004 | 0-0,008 0,003±0,003 | 0-1,12 0,36±0,39 |
| Глина заглинов. | P ₂ kz ₁ | 1 | 0,005 | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 8,03 |
| Известняки | P ₂ kz ₂ | 2 | 0,04-0,25 0,14±0,14 | 0,02-0,06 0,04±0,03 | 0,001-0,0024 0,002±0,001 | 0,009-0,013 0,011±0,003 | 0,22-0,82 0,52±0,42 |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника. – М.: Изд-во ГЕОС, 2003. – 402 с.
2. Мусин Р.Х. Особенности взаимодействия в системе вода-порода в верхней части разреза востока Русской платформы // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы третьей Всероссийской конф. с междунар. участием 20-25 августа 2018., г. Чита. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С. 136–139.
3. Мусин Р.Х., Галиева А.Р., Кудбанов Т.Г., Курлянов Н.А. Особенности влияния на гидросферу комплекса нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий в Нижнекамской промзоне Республики Татарстан // Нефтяное хозяйство. – 2020. – № 3. – С. 108–112.
4. Мусин Р.Х., Курлянов Н.А. Гидрогеохимия зоны гипергенеза Нижнекамской промышленной зоны (Республика Татарстан) // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы третьей Всероссийской конф. с междунар. участием 20-25 августа 2018., г. Чита. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С. 362–364.
5. Мусин Р. Х., Курлянов Н. А., Калкаманова З. Г. О буферных свойствах подземной гидросферы в районах полигонов промышленных отходов // Сергеевские чтения. Инженерная геология и геоэкология. Фундаментальные проблемы и прикладные задачи. Вып. 18. Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии (24-25 марта 2016 г.). – М.: РУДН, 2016. – С. 520–525.
6. Почвоведение. В 2 ч. /Под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. Ч. 1. Почва и почвообразование. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
7. Сводная геологическая карта доплейстоценовых отложений Республики Татарстан масштаба 1:200000. Пояснительная записка. – Казань: Изд-во “Ариика”, 1997. – 118 с.
8. Musin R.Kh, Kurlyanov N.A, Kalkamanova Z.G, Korotchenko T. V. Environmental state and buffering properties of underground hydrosphere in waste landfill site of the largest petrochemical companies in Europe // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – Vol.33, Is.1. – Art. № 012019.

Особенности форм переноса Hg в реках Ярлы-Амры и Чибитка в зоне влияния Акташского горнометаллургического предприятия (Горный Алтай)

Мягкая И.Н.* , Сарыг-оол Б.Ю., Густайтис М.А., Малов В.И., Кириченко И.С., Сурков О.Н., Лазарева Е.В.

*Институт геологии и минералогии В.С.Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, *i_myagkaya@igm.nsc.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрено распределение Hg между раствором с коллоидами (Hg_{dc}) и взвесью (Hg_{susp}) в период высокого стока (апрель 2019) в водах рек Ярлы-Амры и Чибитка. Водосбор рек происходит с территории на которой расположены Акташское ртутное месторождение (Курайская рудная зона) и складированы отходы Акташского горно-металлургического предприятия (АГМП). В реках преобладает ртуть в виде Hg_{dc} , содержания которой выше, чем в незагрязненных природных водах района и превышают ПДК для вод рыбо-хозяйственного назначения. Изучен минеральный состав взвеси рек. В реке Ярлы-Амры на расстоянии 1.4 км от отходов АГМП установлены агрегаты аутигенных сульфидов Hg.

Features transport of Hg speciation in the Yarly-Amry and Chibitkarivers in the Aktash Mining and Metallurgical Enterprise affected zone (Gorny Altai)

Myagkaya I.N., Saryg-ool B. Yu., Gustaitis M. A., Malov V. I., Kirichenko I. S., Surkov O. N., Lazareva E. V.

V.S. Sobolev Institute of geology and mineralogy Siberian Branch Russian Academy of Sciences. Koptuyga Ave. 3, Novosibirsk 630090, Russia

ABSTRACT: It were considered the distribution of Hg between dissolved with colloids (Hg_{dc}) and suspended (Hg_{susp}) forms during intense flowoff period (April 2019) in the the Yarly-Amra and the Chibitka rivers. River waters are collected from the territory where the Aktash mercury deposit (Kuray ore zone) is located and the wastes of the Aktash Mining and Metallurgical Enterprise (AGMP) is stored. The Hg_{dc} are dominated in rivers, the content of which is higher than in uncontaminated natural waters of the region and exceeds the MAC for fishery waters. The mineral composition of river suspension was studied. It were found the aggregates of autigenic Hg sulphides in the Yarly-Amry River at a distance of 1.4 km from the AGMP wastes.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы всё больше внимания уделяется экологической обстановке в местах проживания и отдыха людей. На основании рекреационного районирования России выделяется обширный Обско-Алтайский район, для которого характерно развитие оздоровительного и спортивного туризма [6]. Основной геохимический фон определяется, как геологическим строением района, так и антропогенной деятельностью (выбросы автотранспорта и котельных, горнодобывающая промышленность и др.). На территории Горного Алтая располагается крупная Курайская ртутная зона, входящая в состав глобальных ртутных поясов [10]. Территория п.Акташ (Горный Алтай) отнесена к зоне с высоким уровнем накопленного экологического ущерба [3, 7].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Территория Курайской ртутной зоны сложена фрагментами островных дуг, океанической коры, пород палеоокеанического острова [8]. Акташское месторождение расположено в пределах Ануиско-Чуйский преддугового прогиба, и сочленения Кадринской и Курайской ветвей

Курайского глубинного разлома. Месторождение относится к карбонатно-киноварному эпitherмальному типу [4], приурочено к зоне полого Акташского надвига, лежащее крыло которого сложено известняками с прослоями песчаников нижнекембрийского возраста, всиачее – среднекембрийскими глинисто-известковыми сланцами и алевролитами. Основные минералы руд – киноварь, антимонит, пирит, блеклые руды (в том числе Hg-содержащие швацит (до 20% Hg) и акташит $Cu_6Hg_3As_4S_{12}$), реальгар, кальцит, доломит и кварц [2]. Среднее содержание Hg в рудах составляет 0.38 масс.%, при разбросе 0.0001 – 10.8 масс.%. Месторождение, отработываемое с 1937 по 1942 г. АГМП, располагается в 10 км восточнее п.Акташ на берегу р. Ярлы-Амры, которая впадает в р. Чибитка. Последняя, протекая через п. Акташ, впадает в р. Чуя. Цель работы – изучить основные формы переноса Hg в водах рек.

В апреле 2019 г опробованы временные водотоки, формирующиеся при таянии снега, р. Ярлы-Амры, р.Чибитка. Для определения содержания Hg в водоемах отбиралась проба в боро-

силикатную посуду Pyrex с дальнейшим подкислением перегнанной HNO_3 в пропорции 2:500 до pH 2. Отбирались нефльтрованный и фильтрованный раствор. Взвесь собирали на ацетат-целлюлозные фильтры с размером пор $0.45 \mu\text{m}$ (тип 11106-47-N, Sartorius Stedim). Содержание Hg в водных пробах определено методом «холодного пара» с последующим определением атомарной Hg методом ААС на анализаторе «РА-915М» с приставкой «РП-92» (ISO 12846-2012; аналитик Ж.О. Бадмаева). Предел обнаружения 0.02 мкг/л , относительная погрешность 20 %. Состав и строение взвешенного вещества изучены методом СЭМ на приборе MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общее содержание Hg (Hg_{total}) в воде временных водотоков снижается от 33.2 до 10.5 мкг/л , Hg_{dc} , – с 8.45 до 7 мкг/л , Hg_{susp} – с 24.75 до 2.97 мкг/л по мере удаления от штолен, однако доля Hg_{dc} увеличивается с 25.4 до 70.2 %, не смотря на то, что количество взвеси также увеличивается с 70 до 108.4 мг/л .

Содержание Hg_{total} в р.Ярлы-Амры в апреле 2019 г. в среднем составляло 0.55 мкг/л при разбросе от 0.059 до 1.82 мкг/л . По мере удаления от АГМП, содержание Hg_{total} снижается с 1.82 до 0.084 мкг/л , Hg_{dc} – с 1.1 до 0.05 мкг/л , Hg_{susp} – с 0.66 до 0.032 мкг/л . Hg_{dc} также составляет основную долю и составляет 52-62.5 %. Ртуть между формами перераспределяется не существенно по мере удаления от АГМП, хотя количество взвеси снижается с 16.8 до 2.8 мг/л , что близко значению в истоке реки (2.4 мг/л), расположенном в 4х км выше АГМП.

В р.Чибитка содержание Hg_{total} в среднем ниже, чем в р.Ярлы-Амры и составляет 0.045 мкг/л при разбросе от 0.005 до 0.11 мкг/л . После впадения р.Ярлы-Амры среднее содержание Hg_{total} увеличивается (0.06 мкг/л) и по мере удаления от впадения р.Ярлы-Амры содержания Hg_{total} варьируют $0.03\text{-}0.084 \text{ мкг/л}$. Основную долю также составляет Hg_{dc} : выше впадения р.Ярлы-Амры в среднем 68 %; после – 60.8 % при содержаниях в среднем 0.04 мкг/л при разбросе от 0.005 до 0.073 мкг/л и 0.038 мкг/л при разбросе $0.005\text{-}0.1 \text{ мкг/л}$. Содержание Hg_{susp} до слияния с р.Ярлы-Амры составляет в среднем 0.009 мкг/л при разбросе от 0.002 до 0.013 мкг/л . После впадения р.Ярлы-Амры содержания увеличиваются в среднем до 0.017 мкг/л при разбросе от 0.004 до 0.029 мкг/л . Количество взвеси в р.Чибитка увеличивается после впадения р.Ярлы-Амры в среднем до 3.9 мг/л , по сравнению с рекой выше слияния (2.8 мг/л).

Авторы работы [5] систематизировали литературные данные по содержанию Hg в природных водах. Концентрации варьируют в широком диапазоне в различных объектах: не загрязненные морские и речные воды содержат 0.01 мкг/л , оз. Байкал – 0.0016 мкг/л , поверхностные воды среднего течения р.Катунь – 0.03 мкг/л , устье р. Чуя (приток р.Катунь) – 0.06 мкг/л , р.Обь в среднем течении – 0.02 мкг/л . Многие природные воды превышают ПДК_{Hg} для рыбохозяйственных объектов (0.01 мкг/л) [5]. Реки в зоне влияния АГМП отличаются более высокими концентрациями Hg. Согласно данным [1], в р. Кокса и р.Катунь (район с. Усть-Кокса, Республика Алтай), расположенных на значительном удалении от АГМП, содержания Hg_{dc} даже выше ($0.55\text{-}0.67 \text{ мкг/л}$), чем в изученных нами реках.

Было показано, что в р.Ярлы-Амры и р.Чибитка преобладает сорбированная (взвешенная) форма Hg над растворенной. [7]. Наше исследование показывает, что Hg_{dc} преобладает. Возможно, что различия объясняются отбором проб в разные сезоны, или распределение Hg между формами изменяется во времени.

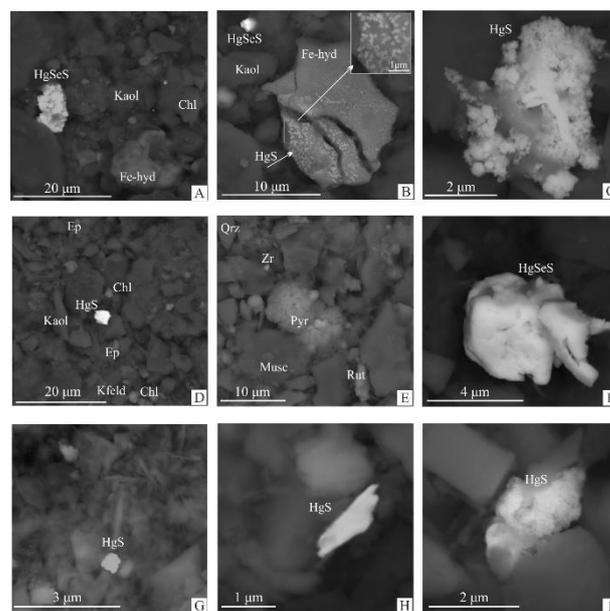


Рис.1 Минеральный состав (СЭМ-данные, режим BSE) взвеси временных потоков, формирующихся во время снеготаяния в районе шахт и сносимых в р.Ярлы-Амры (А-С – непосредственно у шахт; D-F – в 2 км от шахт) и в самой р. Ярлы-Амры, опробованной в 1.4 км от АГМП и 0.5 км от слияния с временными потоками (G-I): А – сульфид Hg с примесью Cu и Se среди алюмосиликатной массы взвеси (Kaol – каолинит, Chl – хлорит) с гидроксидами Fe (Fe-hyd); В – мелкозернистые выделения сульфидов Hg с примесью Cu, Ni на поверхности гидроксида Fe (Fe-hyd) и самостоятельное обособление сульфоселенида Hg с примесью Cu; С – землистый агрегат сульфида Hg с примесью Cu и Ni; D – обломок

сульфида Hg с примесью Cu среди алюмосиликатной массы взвеси (Kaol – каолинит, Chl – хлорит; Ep – эпидот; Kfeld – калиевый полевой шпат); E – фрамбоидальный пирит среди алюмосиликатной массы взвеси (Musc – мусковит; Qrz – кварц; Zr – циркон) с рутием (Rut); F – обломок сульфида Hg с примесью Cu, Ni, Se; G – сульфид Hg с примесью Cu и Ni среди алюмосиликатного вещества взвеси; H – сульфид Hg с примесью Cu и Ni среди алюмосиликатного вещества взвеси; I – сульфид Hg с примесью Cu и Ni среди алюмосиликатного вещества взвеси

Взвешенное вещество, переносимое временными потоками и р.Ярлы-Амры в непосредственной близости от АГМП (0.5 - 1.4 км), представляет собой смесь обломков горных пород и отдельных минералов (рис. 1А, D, E). Основные минералы взвеси – кварц, К-полевой шпат, плагиоклаз, эпидот, циркон, слюды (мусковит, биотит), амфиболы, хлорит, глины (каолинит, в том числе Ti-содержащий), также присутствуют REE-фосфаты (рабдофан), рутил, барит, кальцит, гидроксиды Fe (в том числе гетит), фрамбоидальный пирит, остатки растений и микроорганизмов, Fe-микросферулы.

Важно отметить, что во взвеси временных потоков переносятся частицы ртутных минералов (рис. 1А-F) вплоть до р.Ярлы-Амры, где также зафиксировано их присутствие, но в меньшем количестве (рис. 1G-I). Частицы наблюдаются как в виде μm .

По составу эти минералы соответствуют сульфиду Hg с вариацией примесей Ni, Cu, Se, I, Br. Примесь Ni (0.26-0.52 масс.%) и Cu (0.35-0.97 масс.%) установлена во всех наблюдаемых частицах. Примесь Se наблюдается только в минералах взвеси временного потока в районе штолен. При этом Se установлен, как в обломках ртутных минералов (0.4 масс.%), так и в сложных мелкозернистых агрегатах (Se 4.62-9.9 масс.%). Некоторые подобные скопления характеризуются присутствием Br (2.13-5.3 масс.%). Единично установлен обломок селенида Hg с Br (Hg 63.95 масс.%, Se 12.33 масс.%, Br 4.88 масс.%). Во взвешенном веществе снега, отобранном в районе АГМП, минералогический состав подобен взвеси временных потоков и взвеси р.Ярлы-Амры, как составом основного вещества материала, так и наличием сульфидов и сульфо-селенидов Hg. Сульфо-селениды и сульфиды Hg подобного состава и формы, характеризующиеся как аутигенные, обнаруженные в торфах из потока рассеяния Урского хвостохранилища (Россия, Кемеровская область, п. Урск), контактирующих с минерализованными кислыми дренажными растворами [9].

Взвесь р.Чибитка выше впадения р.Ярлы-Амры представлена в основном плагиоклазом, калиевым полевым шпатом, хлоритом, мусковитом, каолинитом, кварцем, створками диатомовых водорослей, а также были установлены единичные зерна Fe-оливина (фаялит). Взвешенное вещество р.Чибитка ниже впадения р. Ярлы-Амры подобно по минеральному составу наблюдаемому выше впадения р. Ярлы-Амры. Дополнительно установлены циркон, барит, ферулы двух типов алюмосиликатные Fe-Al-Si и фосфатные Al-Si-Ca-Mg, единичные кристаллы пирита кубоктаэдрической формы. Во взвеси в р.Чибитка на расстоянии 7.3 км от слияния с р. Ярлы-Амры по мимо характерных для реки минералов, также установлено наличие Семонацита (La 11.97 масс.%, Nd 9.35 масс.%, Pr 2.07 масс.%, Th 1.93 масс.% и U 0.41 масс.%), куприта (Cu_2O) и фрамбоидального пирита (с Ni и Cu по 0.28 масс.%). По сравнению со взвесью р. Ярлы-Амры и с временными потоками, формирующимися у шахт, во взвеси р.Чибитка появляются окремненные останки микроорганизмов, количество рудных минералов меньше или отсутствует, ртутные минералы не установлены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследованных реках ртуть переносится в основном в виде раствора с коллоидами, не смотря на высокую долю Hg, приходящейся на взвесь. Установлено, что содержания Hg_{dc} превышают ПДК для вод рыбохозяйственного назначения, выше, чем в незагрязненных природных водах территории. В р. Ярлы-Амры на расстоянии 1.4 км от Акташского горно-металлургического предприятия установлено присутствие переотложенных агрегатов сульфидов Hg.

Работа проведена в «ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН» при поддержке гранта РФФ 18-77-10056.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бородина Е.В., Бородина У.О. Состав и физико-химические характеристики поверхностных вод бассейна р. Кучерла (Горный Алтай) // Материалы XIV Всероссийского чтения памяти академика А.Е. Ферсмана по проблемам «Рациональное природопользование» и «Современное минералообразование». – Чита – 2018. – 89-95.
2. Васильев В.И. Акташское месторождение как пример карбонатнокиноварного минерального типа рудной формации // Рудные формации и генезис эндогенных месторождений Алтае-Саянской складчатой области. М.: Наука, 1968. – 16-113.

3. Калаврий Т.Ю. Федеральная целевая программа по ликвидации накопленного экологического ущерба как национальный инвестиционный мегапроект // Островские чтения. – Т.1. – 2014. – 152-156.
4. Кузнецов В.А. Тектоническое районирование и основные черты эндогенной металлогении Горного Алтая // Вопросы геологии и металлогении Горного Алтая. – 1963. – 6-68.
5. Маликова И.Н., Аношин Г.Н., Бадмасва Ж.О. Подвижные формы ртути в почвах природных и природно-техногенных ландшафтов // Геология и геофизика. – 2011. – Т.52. – №. 3. – 409-425.
6. Нубарян Г.Д. История туризма и курортография: Методическое пособие – Сочи: РИО СГУТиКД, 2009. – 114 с.
7. Робертус Ю.В., Пузанов А.В., Любимов Р.В. Особенности ртутного загрязнения окружающей среды в районе Акташского горно-металлургического предприятия (Республика Алтай) // География и природные ресурсы. – Т.3. – 2015. – 48-55.
8. Buslov M.M., Watanabe T., Saphonova I.Yu. et al., Vendian-Cambrian Island Arc System of the Siberian Continent in Gorny Altai (Russia, Central Asia) // Gondw.Res. – V.4(5). – 781-800.
9. Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Zaikovskii V.I., Zhmodik S. M. Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: Authigenic mineralization (case study of Ursk sulfide tailings, Kemerovo region, Russia) // J.Geochem.Explor. – 2020. – V.211. – 106456.
10. Vasiliev O.F., Obolenskiy A.A., Yagolnitser M.A. Mercury as a pollutant in Siberia: sources, fluxes and a regional budget // Sci.Tot.Environ. – 1998. – V.213. – 73-84.

Фракционирование микроэлементов в системе вода – порода – нефть на примере нефтегазоносных отложений арктических районов Западной Сибири

Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф., Борисов Е.В., Ян П.А.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия,

E-mail: NovikovDA@ipgg.sbras.ru

АННОТАЦИЯ: Приводятся первые результаты по изучению распределения более чем 60 элементов в подземных водах меловых и юрских нефтегазоносных комплексов арктических районов Западной Сибири, а также обсуждению возможных источников их поступления в раствор, среди которых главные – вмещающие горные породы и рассеянное органическое вещество. Учитывая длительное время взаимодействия в системе вода – порода (более 165 млн. лет) в наиболее активных компонентах этой системы (водах и нефтях) отмечаются общие закономерности их распределения. Установленные закономерности, за исключением Ge, Ag, In, Sn, Sb, Eu, Gd, Hg, Th и U также отмечаются у основной нефтематеринской толщи – баженовской свиты. Общая минерализация подземных вод не превышает 63,3 г/дм³ при доминировании Cl Na, Cl-HCO₃ Na и HCO₃-Cl Na типов. В наибольшей степени изученные воды обогащены Zn, Ni, Cu, Se и Pb. Спектр распределения элементов в наиболее минерализованных водах верхнеюрских отложений имеет следующий вид (мкг/дм³): Zn_{345,9} > Ni_{65,9} > Se_{34,5} > Cu_{23,5} > Pb_{15,6} > Eu_{9,9} > Co_{3,8} > As_{2,2} > Hg_{1,7} > La_{0,94} > Mo_{0,93} > Sm_{0,6} > Ge_{0,5} > Tl_{0,4} > Cd_{0,26} > Sb_{0,25} > Ce_{0,2} > Sn_{0,19} > Ga_{0,1} > Nd_{0,08} > Th_{0,04} > Bi_{0,03} > Ag_{0,025} > Lu_{0,019} > U_{0,014} > Gd_{0,013} > Tb_{0,007} > Yb_{0,0024} > In_{0,0023}.

Trace elements fractionation in the water-rock-oil system on the example of oil-and-gas-bearing deposits of Western Siberia, the Arctic regions

Novikov D.A., Chernykh A.V., Dultsev F.F., Borisov E.V., Yan P.A.

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia,

E-mail: NovikovDA@ipgg.sbras.ru

ABSTRACT: The first results on the distribution of more than 60 elements in the underground waters of the Cretaceous and Jurassic oil and gas complexes of the Arctic regions of Western Siberia are presented. Possible sources of microelements entering the solution are discussed, among which the main ones are host rocks and dispersed organic matter. In the most active components of this system (water and oil), general patterns of their distribution are noted due to the long interaction time in the water-rock system (more than 165 million years). The established patterns, with the exception of Ge, Ag, In, Sn, Sb, Eu, Gd, Hg, Th, and U, are also noted in the main Bazhenov formation. The TDS of groundwater does not exceed 63.3 g/dm³ with the dominance of Cl Na, Cl-HCO₃ Na и HCO₃-Cl Na types. The most studied waters are enriched in Zn, Ni, Cu, Se, and Pb. The distribution spectrum of elements in the most mineralized waters of the Upper Jurassic deposits has the following form: Zn_{345,9} > Ni_{65,9} > Se_{34,5} > Cu_{23,5} > Pb_{15,6} > Eu_{9,9} > Co_{3,8} > As_{2,2} > Hg_{1,7} > La_{0,94} > Mo_{0,93} > Sm_{0,6} > Ge_{0,5} > Tl_{0,4} > Cd_{0,26} > Sb_{0,25} > Ce_{0,2} > Sn_{0,19} > Ga_{0,1} > Nd_{0,08} > Th_{0,04} > Bi_{0,03} > Ag_{0,025} > Lu_{0,019} > U_{0,014} > Gd_{0,013} > Tb_{0,007} > Yb_{0,0024} > In_{0,0023}.

ВВЕДЕНИЕ

Изучением подземных вод нефтегазоносных отложений Западно-Сибирского осадочного бассейна (ЗСОБ) длительное время занимались А.Э. Конторович, Б.П. Ставицкий, А.А. Розин, Н.М. Кругликов, В.В. Нелюбин, О.Н. Яковлев, В.М. Матусевич, А.А. Карцев, С.Л. Шварцев и многие другие исследователи [8, 10-11, 13-14, 17, 19]. Среди микроэлементов и соединений, при нефтегазопромысловых работах в водах традиционно изучали содержания I, Br, F, NH₄, реже Sr и нафтеновых кислот. Наиболее полные сведения о микроэлементном составе вод обобщены в работах А.Э. Конторовича, Р.Г. Прокопьевой, В.М. Матусевича и В.К. Попова [9, 12, 16].

В настоящей работе приводятся последние данные по изучению распределения более чем 60 элементов в подземных водах меловых и

юрских нефтегазоносных комплексов арктических районов ЗСОБ, а также обсуждению возможных источников их поступления в раствор. Изученная коллекция подземных вод представлена 124 пробами по 17 месторождениям (рис. 1а). Аналитические исследования выполнены в период 2018-2020 гг. в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии ИШПР ТПУ (аналитики О.В. Чеботарева, Н.В. Бублий, А.С. Погуца, В.В. Куровская, К.Б. Кривцова, Л.А. акул).

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОГЕОХИМИИ

Величина общей минерализации подземных вод в изучаемом регионе не превышает (г/дм³): 25,3 в апт-альб-сеноманском, 53,0 в неоконском и 63,3 в верхнеюрском комплексах. По составу доминируют воды Cl Na, Cl-HCO₃ Na и HCO₃-Cl Na типов (по С.А. Щукареву) [17, 19].

При этом каждая из водоносных толщ мезозоя характеризуется рядом гидрогеохимических особенностей, обусловленных палеогидрогеологической историей, последующими процессами метаморфизации состава подземных вод, а также вертикальной миграцией вод из палеозойского фундамента в осадочный чехол в районах отсутствия мощной вулканогенно-

осадочной толщи триаса. Пробы изученной коллекции весьма разнообразны (рис. 1б), что связано с их разным генезисом от пестрых по составу конденсатогенных вод (минерализация 0,2-1,0 г/дм³) до седиментогенных слабых раскислов CI Na состава с величиной общей минерализации до 53,7 г/дм³.

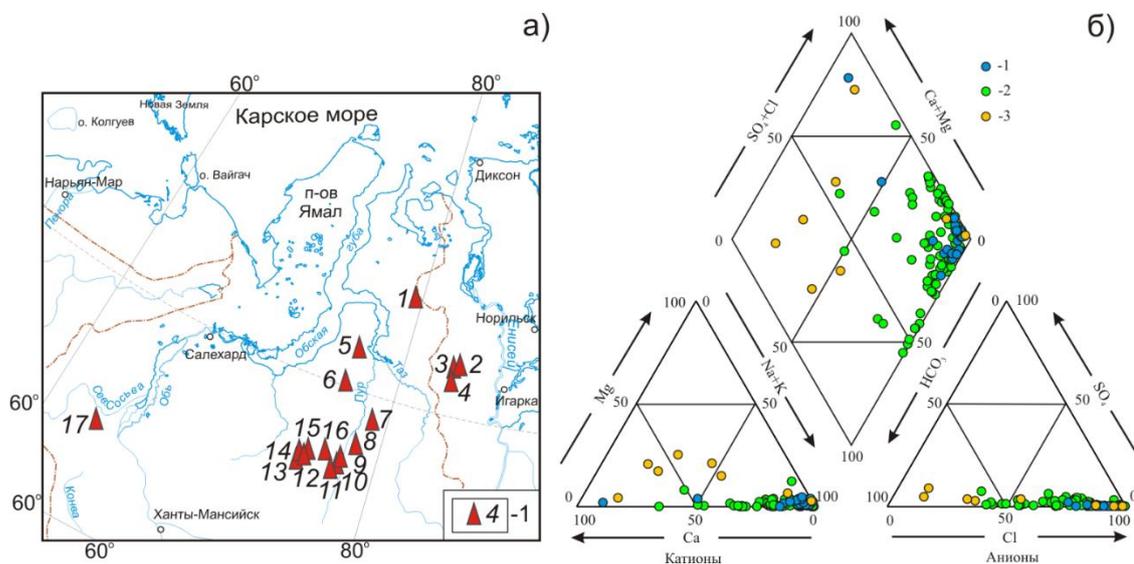


Рис. 1. Местоположение изученных месторождений в арктических районах Западной Сибири (а) и диаграмма Пайпера состава подземных вод: 1 – месторождения нефти и газа: 1 – Новоогенное; 2 – Ванкорское; 3 – Лодочное; 4 – Тагульское; 5 – Северо-Уренгойское; 6 – Уренгойское; 7 – Береговое; 8 – Восточно-Таркосалинское; 9 – Северо-Айваседопуровское; 10 – Тарасовское; 11 – Южно-Тарасовское; 12 – Комсомольское; 13 – Барсуковское; 14 – Новопурпейское; 15 – Верхнепурпейское; 16 – Губкинское, 17 – Сысконсыньинское. Водоносные комплексы: 1 – апт-альб-сеноманский; 2 – неокомский; 3 – верхнеюрский

Изученные апт-альб-сеноманские воды преимущественно CI Na состава с величиной общей минерализации от 0,6 до 22,9 г/дм³. Минерализация подземных вод CI Na, CI Na-Ca, CI Ca-Na, CI-HCO₃ Na, CI-HCO₃ Na-Ca, CI-HCO₃ Ca-Na, HCO₃-CI Na и HCO₃-CI Na-Ca типов неокомских резервуаров составляет от 0,2 до 23,8 г/дм³. Подземные воды верхнеюрских отложений представлены CI Na, CI Ca, CI-HCO₃ Na-Ca, CI-HCO₃ Ca, CI-HCO₃ Ca-Mg и HCO₃ Ca и HCO₃ Ca-Na типами с величиной общей минерализации от 0,2 до 53,7 г/дм³. Во всех комплексах отмечается закономерное увеличение содержаний основных солеобразующих компонентов (Na, K, Mg, Ca, Cl) по мере роста величины минерализации, а также смене химических типов от HCO₃-CI Na слабоминерализованных вод до CI Na с минерализацией до 53,7 г/дм³.

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ

В результате аналитических исследований, установлено, что в подземных водах изученных месторождений нефти и газа среди химических элементов и соединений наибольшим распро-

странением пользуются (до, мг/дм³): Ba (847,7), Sr (595,7), I (161,1), Br (97,4), Si (88,9), B (75,3), NH₄ (67,5), Fe (60,2) и Li (10,5).

Основными источниками поступления элементов в раствор выступают вмещающие горные породы и рассеянное органическое вещество при протекании процессов его метаморфизма. Установлено, что благодаря длительному времени взаимодействия в системе вода – порода (более 165 млн. лет) [15] в наиболее активных компонентах этой системы (водах и нефтях) отмечаются общие закономерности распределения элементов (рис. 2а). В сравнительном анализе также использовались данные по распределению элементов в морской воде [18], основной нефтематеринской толще (глинисто-кремнистых породах баженовской свиты) [4-7] и смолисто-асфальтовых компонентах нефтей Западной Сибири [1-2].

В изученных водах усредненная последовательность элементов имеет следующий вид (мкг/дм³): для апт-альб-сеноманского комплекса – Cu_{391,3} > Zn_{325,1} > Ni_{192,9} > Se_{42,2} > Pb_{26,6} > Sn_{22,9} > Mo_{21,9} > Ga_{6,9} > As_{5,0} > Bi_{4,8} > Co_{2,6} > In_{2,2} > Sb_{1,97} > Eu_{1,96} > Ce_{1,52} > La_{0,84} > Nd_{0,74} > Ag_{0,72} >

Hg_{0,67} > Sm_{0,24} > Ge_{0,18} > Th_{0,15} > Gd_{0,13} > U_{0,12} > Tl_{0,107} > Cd_{0,107} > Yb_{0,029} > Tb_{0,020} > Lu_{0,008}; неокомского – Zn_{155,7} > Ni_{67,8} > Se_{40,5} > Cu_{38,6} > Ge_{28,2} > Pb_{11,9} > Mo_{5,6} > Co_{4,7} > As_{3,6} > Sn_{3,4} > Hg_{1,8} > Eu_{1,2} > Ag_{0,9} > Sb_{0,8} > Ga_{0,6} > Ce_{0,5} > La_{0,4} > Nd_{0,2} > Bi_{0,14} > Sm_{0,11} > Cd_{0,10} > In_{0,08} > Tl_{0,07} > Gd_{0,06} > Th_{0,06} > U_{0,038} > Yb_{0,028} > Tb_{0,019} > Lu_{0,017} и верхнеюрского – Zn_{345,9} > Ni_{65,9} > Se_{34,5} > Cu_{23,5} > Pb_{15,6} > Eu_{9,9} > Co_{3,8} > As_{2,2} > Hg_{1,7} > La_{0,94} > Mo_{0,93} > Sm_{0,6} > Ge_{0,5} > Tl_{0,4} > Cd_{0,26} > Sb_{0,25} >

Ce_{0,2} > Sn_{0,19} > Ga_{0,1} > Nd_{0,08} > Th_{0,04} > Bi_{0,03} > Ag_{0,025} > Lu_{0,019} > U_{0,014} > Gd_{0,013} > Tb_{0,007} > Yb_{0,0024} > In_{0,0023}. Усредненные данные по нефтям [1-2] показывают следующие содержания (г/т): Zn_{72,3} > Ni_{23,3} > Pb_{16,5} > Cu_{15,2} > Co_{10,1} > Ce_{0,87} > Hg_{0,84} > La_{0,74} > Ag_{0,65} > Mo_{0,58} > Cd_{0,47} > Nd_{0,44} > Bi_{0,29} > Ga_{0,14} > Sm_{0,07} > Th_{0,06} > Gd_{0,06} > U_{0,04} > Eu_{0,028} > Yb_{0,002} > Tl_{0,0019} > Tb_{0,0007} > Lu_{0,0005}.

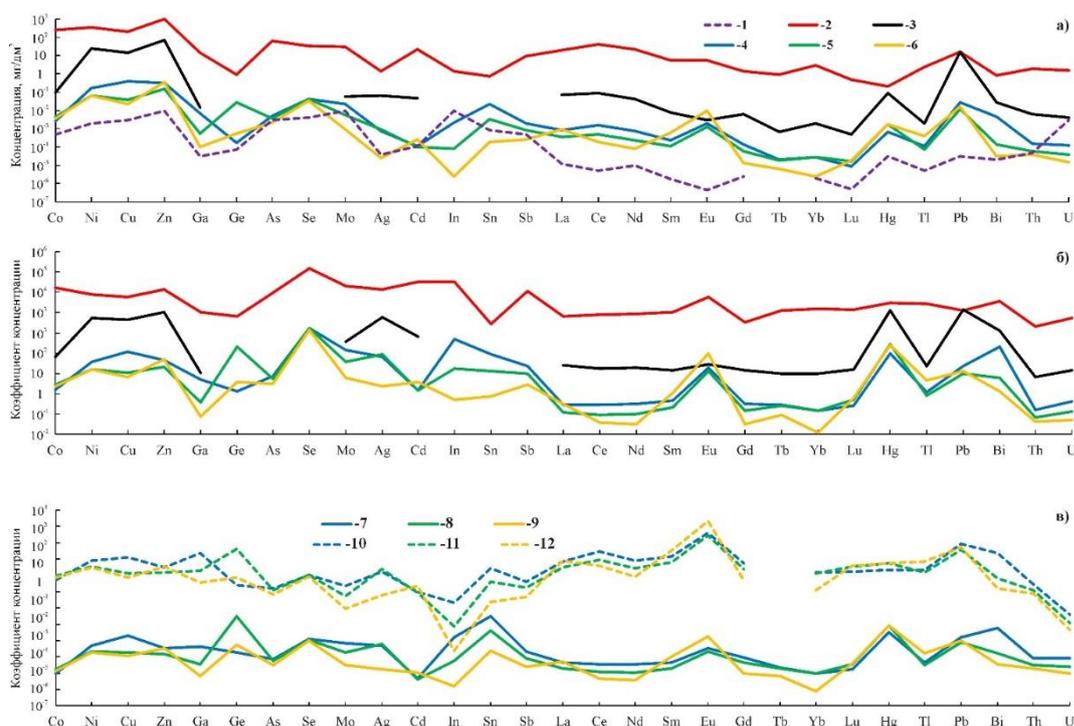


Рис. 2. Спектр распределения элементов в изученных подземных водах, морской воде, породах баженовской свиты и смолисто-асфальтеновых компонентах нефтей Западной Сибири (а), коэффициенты концентрации относительно кларка осадочного слоя литосферы (б) и степень концентрирования элементов относительно морских вод и пород баженовской свиты (в).

а-б) 1 – морская вода, 2 – глинисто-кремнистые породы баженовской свиты, 3 – смолисто-асфальтеновые компоненты нефтей; водоносные комплексы: 4 – апт-альб-сеноманский; 5 – неокомский; 6 – верхнеюрский.

в) коэффициенты концентрации элементов в водах относительно пород баженовской свиты: 7 – апт-альб-сеноманского, 8 – неокомского и 9 – верхнеюрского; относительно морских вод: 10 – апт-альб-сеноманского, 11 – неокомского и 12 – верхнеюрского водоносных комплексов

Для оценки степени концентрирования элементов в подземных водах нефтегазоносных отложений был рассчитан коэффициент концентрации, который отражает отношение содержаний элементов в воде к вмещающим породам или к кларку осадочного слоя литосферы [3]. Установлено, что практически не накапливаются в водах: апт-альб-сеноманского комплекса – La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Yb, Lu, Th и U; неокомского – Ga, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Yb, Lu, Tl, Th и U; верхнеюрского – Ga, In, Sn, La, Ce, Nd, Gd, Tb, Yb, Lu, Th и U. По большинству элементов наблюдается схожий характер концентрирования (рис. 2б) как в подземных водах изученных водоносных комплексов, так и в смолисто-

асфальтеновых компонентах нефтей и что самое главное в глинисто-кремнистых породах баженовской свиты, где распределение элементов имеет вид (г/т): Zn_{988,0} > Ni_{336,7} > Co_{264,4} > Cu_{198,9} > As_{65,2} > Ce_{40,3} > Se_{34,7} > Mo_{30,3} > Cd_{22,8} > Nd_{21,4} > La_{18,8} > Pb_{15,7} > Ga₁₅ > Sb_{9,7} > Eu_{5,7} > Sm_{5,4} > Yb_{2,9} > Tl_{2,3} > Th_{1,9} > U_{1,5} > Ag_{1,44} > In_{1,42} > Gd_{1,39} > Tb_{0,94} > Ge_{0,9} > Bi_{0,83} > Sn_{0,77} > Lu_{0,46} > Hg_{0,2}.

Расчет коэффициентов концентрации относительно пород баженовской свиты во всех водоносных комплексах показал значения значительно меньше единицы (см. рис. 2в). Характер их распределения во многом схож с таковыми относительно кларка осадочного слоя. Макси-

мально концентрируются в водах Ge, Sn, Hg и Eu. Расчеты относительно морских вод, показали значения коэффициента концентрации меньше 1 в водах меловых комплексов у Cd, In и U, а в водах верхнеюрского комплекса у As, Mo, Ag, In, Sn, Sb, Th и U. Как ни странно, но практически по всему спектру наибольшая степень концентрирования элементов наблюдается в водах апт-альб-сеноманского комплекса, хотя он расположен значительно выше основной нефтематеринской толщи Западной Сибири – баженовской свиты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя вышесказанное отметим, что новый этап в изучении микроэлементного состава подземных вод нефтегазоносных отложений Западной Сибири только начинается. Учитывая длительное время взаимодействия в системе вода – порода (более 165 млн. лет) в наиболее активных компонентах этой системы (водах и нефтях) отмечаются общие черты их распределения. Установленные закономерности, за исключением Ge, Ag, In, Sn, Sb, Eu, Gd, Hg, Th и U также отмечаются у основной нефтематеринской толщи – баженовской свиты. Приведенные материалы требуют значительного уточнения и дальнейших скрупулезных исследований всех составляющих системы вода – горная порода – нефть.

Исследования проводились при финансовой поддержке проекта ФНИ № 0331-2019-0025, РФФИ в рамках научного проекта № 18-05-70074 «Ресурсы Арктики», РФФИ и Правительства Ямало-Ненецкого автономного округа в рамках научного проекта № 19-45-890005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Винокуров С.Ф., Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Особенности распределения лантаноидов в смолисто-асфальтеновых фракциях один из геохимических критериев источников микроэлементов в нефти // Геохимия, 2010, № 4, с. 377–389.

2 Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлев Д.З. Геохимические особенности нефти различных регионов и возможный источник металлов в ней // Доклады Академии Наук, 2008, Т. 422, №1, с. 88-92.

3 Григорьев Н. А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры // Уральский геологический журнал. – 2010. – № 3 (75). – С.85-90.

4 Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г., Красавчиков В.О. Редкоземельные элементы в баженовской свите Западно-Сибирского морского бассейна // сфера, 2011, № 6, с. 38-54.

5 Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г. Уран, торий и калий в черных сланцах баженовской свиты

Западно-Сибирского морского бассейна // Литология и полезные ископаемые, 2016, № 1, с. 82-94.

6 Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г. Халькофильные элементы в черных сланцах баженовской свиты Западно-Сибирского морского бассейна // Геология и Геофизика, 2016, Т. 57, № 4, с. 771-778.

7 Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г. Никель, молибден, кобальт в черных сланцах баженовской свиты Западно-Сибирского морского бассейна // Геохимия, 2017, № 2, с. 161–170.

8 Карцев А.А., Вагин С.Б., Матусевич В.М. Гидрогеология нефтегазоносных бассейнов. М.: Недра, 1986, 224 с.

9 Конторович А.Э., Данилова В.П., Иванов В.П. Битумоиды и микроэлементы в подземных водах нефтегазоносных отложений юго-восточной части Западно-Сибирской плиты // Гидрогео-химические поиски месторождений полезных ископаемых. Томск. – 1986. – С. 115-116

10 Конторович А.Э., Нестеров И.И., Салманов Ф.К., и др. Геология нефти и газа Западной Сибири. М.: Недра, 1975, 680 с.

11 Кругликов Н.М., Нелюбин В.В., Яковлев О.Н. Гидрогеология Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна и особенности формирования залежей углеводородов. Л.: Недра, 1985, 279 с.

12 Матусевич В.М., Попов В.К. Микроэлементы в подземных водах – показатели нефтегазоносности // Известия ВУЗов. Нефть и газа, 1978, №8, С.3-8.

13 Матусевич В.М., Рыльков А.В., Ушатинский И.Н. Геофлюидальные системы и проблемы нефтегазоносности Западно-Сибирского мегабассейна. Тюмень: ТюмГНГУ, 2005, 225 с.

14 Назаров А.Д. Нефтегазовая гидрогеохимия юго-восточной части Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. М.: Идея-Пресс, 2004, 288 с.

15 Новиков Д.А., Вакуленко Л.Г., Ян П.А. Особенности латеральной гидрогеохимической и аутигенно-минералогической зональности оксфордского регионального резервуара Надым-Тазовского междуречья // Геология и геофизика. 2019, т. 60, № 6, с. 843-859.

16 Прокопьева Р.Г. Использование комплекса микроэлементов в качестве критерия нефтегазоносности объектов разведки // Труды ЗапСибНИГНИ, вып.120, 1977. – С.49-51.

17 Шварцев С.Л., Новиков Д.А. Природа вертикальной гидрогеохимической зональности нефтегазоносных отложений (на примере Надым-Тазовского междуречья, Западная Сибирь) // Геология и геофизика. 2004, т. 45, № 8, с. 1008-1020.

18 Horn D.R., Horn B., Delach M.N. Worldwide distribution and metal content of deep-sea manganese deposits; Manganese Nodule Deposits in the Pacific. Symp./Workshop Proc., Honolulu, Hawaii, October 16–17, 46–60, 1972.

19 Novikov D.A. Hydrogeochemistry of the Arctic areas of Siberian petroleum basins // Petroleum Exploration and Development. 2017, v. 44, № 5, p. 780-788.

Определение макро- и микроэлементов в составе паро-газового потока, формирующегося над материалами сульфидного хвостохранилища

Подолинная В. А.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука Сибирского Отделения Российской Академии Наук, г. Новосибирск, Россия, E-mail: some01else@gmail.com

АННОТАЦИЯ: Цель данной работы – изучение химического состава паро-газового потока, возникающего над твердым веществом сульфидных хвостохранилищ (п. Урск, Кемеровская область). На основании экспериментальных данных, показано, что образцы конденсатов паро-газового потока содержат As, Se, Hg, Pb, Au, Sn на уровне ppb и основные элементы вещества хвостохранилища (Ca, Si, Mn, Fe, Cu, Sr, Ba) на уровне 10-3000 ppb, что превышает фоновые концентрации этих элементов. С применением метода Single Particle-ICP-MS зарегистрировано присутствие элементов в конденсатах в виде наночастиц, которое определяется режимом сбора конденсатов и условиями хранения проб.

Quantitation of macro- and microelements in the composition of the vapor-gas stream formed above the sulfide tailings materials

Podolinnaya V. A.

The Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia, E-mail: some01else@gmail.com

ANNOTATION: Objective of this work – Studying the elemental composition of condensate formed during cooling of a vapor-gas stream emerging over sulfide tailings materials in a laboratory model experiment using ICP-OES, ICP-MS, SEM-EDS methods (Ursk village, Kemerovo region). Based on experimental data it was shown condensate samples contain major elements of tailings material (Si, Ca, Na, K, Mg) at 50-3000 ppb level. Moreover, main ore elements (Pb, Zn, Fe, Cu, Mn) were determined at 5-70 ppb level and As, Se, Hg, Au at <10ppb level. By means of SP-ICP-MS technique, a number of nanoparticle elements were detected in the condensate. The presence of nanoparticles in the condensates is determined by the collection conditions and the storage duration.

ВВЕДЕНИЕ

Атмосферный транспорт элементов играет огромную роль в глобальных, региональных и локальных процессах миграции и перераспределения элементов. Атмосфера является гораздо более мобильной средой, чем гидросфера и литосфера, перенос элементов в ней на десятки и тысячи километров может происходить в течение дней и даже часов. [4, 7, 8, 5]. Элементы, участвующие в процессах атмосферного переноса, присутствуют в форме газов (NO₂, SO₂, H₂S, CH₄ и др.), дисперсных частиц различного размера (Particulate matter или PM_x) и сорбированных на них ионах (NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ и катионы металлов). В свою очередь, дисперсные частицы (далее PM) принято разделять на следующие группы по линейным размерам (табл. 1).

Данная классификация детально описана в работе [8]. Так же, можно выделить класс наночастиц – частиц с аэродинамическим диаметром <0.3 мкм [6]. Выбросы газов и аэрозолей происходят в основном из природных и антропогенных источников. Основные элементы верхних слоев земной коры (Si, Mg, Ca, Al) относят к аэрозолям природного происхождения (про-

цессы эрозии почв, разрушения горных пород, ветровые процессы) в классе PM₁₀ и PM₅ [4, 8, 5]. В то время как микроэлементы (Pb, Hg, Zn, Sn, U, As, Se, Te и др.) и токсичные газы - к антропогенным выбросам [5]. Методы изучения атмосферных аэрозолей, включая пробоотбор, достаточно сложны и не всегда позволяют анализировать процессы переноса элементов в атмосферу непосредственно. Стоит отметить, что большая часть исследований связывает атмосферный перенос поллютантов от промышленных объектов с их присутствием в крупных пылевых фракциях (угольная промышленность, горные работы, дробление руды), т.е. PM₁₀, PM₅, а в более мелких фракциях (PM_{2.5}, PM₁ и UFP) с высокотемпературными процессами плавления, горения [5]. Также установлено, что наибольшие концентрации тяжелых металлов содержатся именно в мелкодисперсных аэрозолях (PM₁ и UFP) образующихся в ходе высокотемпературных промышленных процессов [5]. Однако, нет четкого представления о механизмах низкотемпературного переноса металлов и металлоидов от техногенных объектов. Многие элементы могут переноситься в газовой фазе при низких температурах без участия ветровых

процессов, как например ртуть, мышьяк, селен и сера в виде летучих органических производных и неорганических соединений [8]. Так же, мало изучена область низкотемпературного переноса тяжелых металлов (Pb, Hg, Zn, Sn, Au) в виде газов и аэрозолей, в т.ч. и наноаэрозолей (UFP), от техногенных объектов (например, хвостов горноперерабатывающей промышленности) [3]. Низкотемпературный паро-газовый перенос может вносить вклад как в локальные, так и в глобальные процессы переноса, т.к. газы и наночастицы, содержащие тяжелые металлы (Pb, Hg, Zn, Sn, Au) и металлоиды (As, Se, Sb) могут преодолевать огромные расстояния в короткие сроки, а так же непредсказуемо влиять на здоровье человека, состояние флоры и фауны. Целью данной работы является изучение состава конденсата, образующегося при охлаждении паро-газового потока, формирующегося над материалами сульфидных хвостохранилищ в условиях лабораторного модельного эксперимента с применением комплекса методов анализа: ИСП-АЭС, ИСП-МС, СЭМ ЭДС и др.

Таблица 1

| Класс | PM10 | PM5 | PM2.5 | PM1 | UFP (Ultra-fine particles) |
|---------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|
| Диаметр | 5 мкм < d < 10 мкм | 2.5 мкм < d < 5 мкм | 1 мкм < d < 2.5 мкм | 0.1 мкм < d < 1 мкм | d < 0.1 мкм |

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объекты настоящего исследования – материалы сульфидных хвостохранилищ (Урское хвостохранилище, Белоключевское хвостохранилище).

Урское рудное поле включает в себя месторождения Ново-Урское, Белоключевское и Самойловское. Главные сульфидные минералы в рудах Урского поля это FeS₂, FeAsS, ZnS, CuFeS₂, Cu₃SbS₃ и PbS. Жильные минералы включают в себя кварц, серцит, барит, кальцит и гипс. Материалы хвостохранилища в среднем содержат 0,5% Na, 0,1% Mg, 2% Al, 0,5% K, 0,3% Ca, 7% Fe, 4% Ba, 45 мг/кг Mn, 100 мг/кг Cu, 134 мг/кг Zn, 65 мг/кг Hg, 1690 мг/кг Pb, 11 мг/кг Ag и 0,5 мг/кг Au[84]. Отработанная руда далее складировалась в хвостохранилища, которые находились в открытом взаимодействии с окружающей средой, размывались и подвергались процессам атмосферного окисления. [1, 2]

Изучаемые образцы: (1) материалы Урского хвостохранилища (шифр: УрПир); (2) конденсаты паро-газового потока, формирующегося над материалами Урского хвостохранилища

(шифр: КУрПир); (3) материалы Белоключевского хвостохранилища (шифр: БелПир); (4) конденсаты паро-газового потока, формирующегося над материалами Белоключевского хвостохранилища (шифр: KBелПир);

На рисунке 1 представлена лабораторная установка для отбора конденсата паро-газового потока и ступенчатого фильтрования аэрозольных частиц

Данная установка состоит из следующих блоков: 1) Водяной затвор с деионизованной водой; 2) Мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм для исключения загрязнения пробы компонентами воздуха; 3) Материал хвостохранилища; 4) Сборный блок для ступенчатого фильтрования аэрозолей с мембранными фильтрами (Ø пор 0,45 мкм, 0,22 мкм, 0,1 мкм и 0,05 мкм последовательно), материал ABS пластик, оцинкованная сталь. Для дополнительного уплотнения используются перфорированные фторопластовые диски, резиновые уплотнители и слой силикона между блоками; 5) Сосуд для сбора конденсата, охлаждаемый до T=0-2°C (контроль по термопаре); 6) Лабораторный насос в режиме откачивания воздуха LABOPORT® MINI PUMP N 86 KN.18

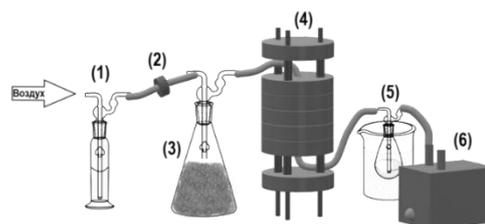


Рис. 1

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

На данный момент получены результаты для обеих серий образцов конденсатов (КУрПир и KBел) методами ИСП-АЭС и ИСП-МС, а также, определены содержания элементов в материале Урского хвостохранилища (УрПир). С применением SP-ИСП-МС охарактеризованы образцы конденсата КУрПир. Содержание элементов определялось в трех параллельных образцах, для каждого измерения готовилась холодная проба. С применением метода ИСП-АЭС оценены средние содержания элементов в образцах материалов хвостохранилища УрПир (табл. 2):

Таблица 2. Средние содержания элементов в УрПир

| Элемент | Al | Ba | Ca | Sr | Na | K | Mg | Fe, % | Zn | |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|----------|
| С, мг/кг (или %) | 2000 ±300 | 3500 ±400 | 5000 ±500 | 210 ±20 | 1000 ±100 | 1300 ±150 | 260 ±40 | 4,5 ±0,7 | 2300 ±500 | |
| Элемент | Cu | Si | As | Cd | Cr | Mn | Ni | Pb | Sn | Hg |
| С, мг/кг | 300 ±50 | 4500 ±500 | 720 ±90 | 3,0 ±0,5 | 6,6 ±0,9 | 160 ±30 | 160 ±50 | 3400 ±400 | 7,3 ±1,0 | 65 ±6 |

Исходя из результатов анализа, можно ожидать появления данных элементов в составе конденсата паро-газового потока, собранного над материалами УрПир. В отобранных образцах конденсатов КУрПир и КБелПир опреде-

лены основные элементы и микроэлементы, входящие в состав вещества хвостохранилищ. Усредненные данные для каждой серии образцов приведены в таблицах ниже (табл. 3–4).

Таблица 3. Средние содержания элементов в конденсатах КУрПир

| Элемент | Al | Ba | Ca | Sr | Na | K | Mg | Fe | Zn | Sb |
|-----------|----------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| С, мкг/л | 22 ±3 | 14 ±2 | 2800 ±400 | 12 ±2 | 220 ±30 | 150 ±20 | 310 ±50 | 12 ±2 | 54 ±8 | 0,42 ±0,06 |
| Элемент | Cu | Si | Mn | Ni | As | Se | Sn | Au | Hg | Pb |
| С, мкг/кг | 31 ±4 | 2300 ±300 | 5,3 ±0,8 | 0,7 ±0,1 | 1,5 ±0,2 | 4,8± 0,5 | 0,34 ±0,05 | 0,11 ±0,02 | 0,25 ±0,04 | 0,7 ±0,1 |

Таблица 4. Средние содержания элементов в конденсатах КБелПир

| Элемент | Al | Ba | Ca | Sr | Na | K | Mg | Fe | Zn | Sn |
|-----------|-------------|-------------|---------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|--------------|
| С, мкг/л | н/о | 1,1 ±0,1 | 110 ±16 | 0,4 ±0,1 | 97 ±5 | 70 ±10 | 14,0 ±1 | 6,0 ±0,5 | 310 ±20 | 0,3 ±0,05 |
| Элемент | Cu | Si | Mn | Ni | Se | As | Se | Au | Hg | Pb |
| С, мкг/кг | 1,3 ±0,2 | 66 ±6 | 0,40 ±0,10 | 0,85 ±0,13 | 7,1 ±0,5 | 1,4 ±0,2 | 6,5± 0,5 | н/о | н/о | 0,1 ±0,02 |

Можно заключить, что для обоих образцов конденсатов характерны достаточно высокие концентрации Si, Ca, Na, K, Mg (50-3000 мкг/л), которые так же являются основными элементами хвостохранилища, в то время как для Pb, Zn, Fe, Cu, Mn, которые так же являются основными элементами хвостохранилища, в КУрПир содержания составляют 5-70 мкг/л. Можно предположить, что данные элементы переносятся в паро-газовом потоке в виде наночастиц, либо в виде ионов, сорбированных на наночастицах. Качественная регистрация наночастиц в образце КУрПир производилась с применением QQQ-ИСП-МС спектрометра Agilent 8800 в режиме развертки по времени (метод SP-ICP-MS). Регистрация велась по изотопам ^{75}As , ^{121}Sn , ^{202}Hg , ^{82}Se , ^{208}Pb , ^{197}Au , ^{137}Ba . Данные элементы представляли наибольший интерес для изучения механизмов паро-газового переноса металлов и металлоидов, как основные элементы материалов хвостохранилища и элементы, образующие потенциально токсичные химические формы. На основании полученных данных можно заключить, что ряд элементов может присутствовать в конденсатах как в виде растворимых форм, так и в виде на-

ночастиц – золото, олово, свинец, селен, мышьяк, ртуть, барий. Было показано, что для ртути, олова, свинца, селена и мышьяка присутствие наночастиц в исходных конденсатах определяется режимом сбора конденсата и длительностью хранения проб. Сбор конденсата в жестких условиях (охлаждение жидким азотом) провоцирует рост наночастиц непосредственно из паро-газового потока, в мягких условиях (охлаждение до точки росы) данные элементы присутствуют в виде растворенных форм. Так же, показано, что при длительном хранении конденсатов, происходит агрегирование и образование наночастиц в самих конденсатах. Возможными причинами появления растворимых форм элементов могут быть: сорбция данных форм на наночастицах и перенос в сорбированной форме; перенос в виде летучих соединений (например, органические производные ртути, как следствие деятельности биоты, элементная ртуть, органические производные селена); перенос растворимых форм в паровой фазе; частичная модификация и растворение поверхности наночастиц и химические реакции элементов, входящих в их состав в процессе переноса и конденсации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований:

Предложена методология отбора проб конденсатов паро-газового потока в лабораторных условиях при помощи лабораторной установки. Определены содержания основных элементов и микроэлементов хвостохранилищ в составе конденсатов паро-газового потока методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Наибольшие значения соответствуют Si, Ca, Na, K, Mg (50-3000 мкг/л). Так же, в конденсатах присутствуют основные элементы хвостохранилищ Pb, Zn, Fe, Cu, Mn на уровне 5-70 мкг/л и As, Se, Hg, Au на уровне <10 мкг/л. С применением метода SP-ICP-MS зарегистрировано присутствие элементов в конденсатах в виде наночастиц, которое определяется режимом сбора конденсатов и условиями хранения проб. Ряд элементов может присутствовать в конденсатах как в виде растворимых форм, так и в виде наночастиц – золото, олово, свинец, селен, мышьяк, ртуть, барий.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-05-00126.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бортникова С. Б. и др. Геохимия техногенных систем. – Новосибирск : Гео, 2006.

2. Щербакова И. Н. и др. Миграция тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn, Fe, Cd) в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища (Кемеровская область) //Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18. – №. 5. – С. 621-633.

3. Bortnikova S. et al. Mechanisms of low-temperature vapor-gas streams formation from sulfide mine waste //Science of the Total Environment. – 2019. – Т. 647. – С. 411-419.

4. Church T. M. et al. The long-range atmospheric transport of trace elements A critical evaluation //The long-range atmospheric transport of natural and contaminant substances. – Springer, Dordrecht, 1990. – С. 37-58.

5. Csavina J. et al. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations //Science of the Total Environment. – 2012. – Т. 433. – С. 58-73.

6. Fedotov P. S. et al. Characterization of size, morphology and elemental composition of nano-, submicron, and micron particles of street dust separated using field-flow fractionation in a rotating coiled column //Talanta. – 2014. – Т. 130. – С. 1-7.

7. Rasmussen P. E. Long-range atmospheric transport of trace metals: the need for geoscience perspectives //Environmental geology. – 1998. – Т. 33. – №. 2-3. – С. 96-108.

8. Seinfeld J. H., Pandis S. N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. – John Wiley & Sons, 2016.

Химический состав природных вод района разрабатываемого карьера бутового камня в Питкярантском районе Республики Карелия

Сидкина Е.С., Конышев А.А., Солдатова Е.А., Громьяк И.Н., Догадкин Д.Н.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук, Москва, Россия, E-mail: SidkinaES@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: В работе приведены результаты анализа химического состава проб природных воды, отобранных в районе разрабатываемого карьера бутового камня в Питкярантском районе республики Карелия. Была предпринята попытка проследить движение воды от сброса из карьера до впадения водотока в реку Уксуньйоки. Показано, что в воде при сбросе из насосной станции присутствуют повышенные содержания меди, цинка, молибдена, марганца, ванадия и урана. Концентрация железа в природных водах исследуемого района также повышена, превышения отмечены в воде рек Хепооя и р. Уксуньйоки.

Chemical composition of natural water near the rubble stone quarry in the Pitkäranta district of the Republic of Karelia

Sidkina E.S., Konyshev A.A., Soldatova E.A., Gromyak I.N., Dogadkin D.N.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, E-mail: SidkinaES@yandex.ru

ABSTRACT: The chemical composition of natural water sampled near the rubble stone quarry in the Pitkäranta district of the Republic of Karelia was considered in the article. The authors attempted to trace water flow from the discharge of drainage water from the quarry to the confluence of the stream to the Uuksunjoki River. We found high concentrations of Cu, Zn, Mo, Mn, V, and U in the water entering from the pumping station in the discharge point. The content of Fe in the natural water of the study area is also high, it is found for the Hепooya River and Uuksunjoki River water.

ВВЕДЕНИЕ

Питкярантский район расположен в юго-западной части Республики Карелия вдоль северо-восточного побережья Ладожского озера. В Питкярантском районе открыты многочисленные месторождения и рудопроявления железа, олова, цинка, свинца, меди, молибдена, урана и др., а также месторождениями строительных материалов. В перечень ценных природных ресурсов помимо вышеперечисленных можно также включить природные воды, которыми исключительно богат регион. Следует отметить, что в природных водах района исследований отмечаются повышенные концентрации ряда микрокомпонентов в результате влияния природных (взаимодействие с породами) и техногенных (в основном разработка полезных ископаемых) факторов. Питкярантский район Карелии входит в площадь водосбора крупнейшего природного резервуара пресной воды в Европе – Ладожского озера. В связи с этим изучение и оценка загрязнения природных вод выбранной территории является актуальной.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Карьер бутового камня (Рис. 1 а) расположен в Питкярантском районе республики Карелия, на территории гнейсо-гранитного купола Люпикко.

Карьером вскрываются: четвертичные песчаные отложения, гнейсограниты купола Люпикко (AR₂-PR₁) с входящими в них метаамфиболитами, высокодифференцированные топазодержащие Li-сидерофиллитовые граниты [4] или альбит-протолитионитовые граниты [5]. Данные граниты имеют возраст 1538±1 млн [3] и являются частью Салминского батолита относящегося к анортозит-рапакивигранитному комплексу пород образовавшемуся в интервале 1541–1538 млн [3].

Данный карьер разрабатывается уже свыше 50 лет. При разработке производится откачка воды из карьера, которая затем сливается на рельеф и впоследствии поступает в природный водоток. Объектом исследования являются природные воды, отобранные при проведении экспедиционных работ в 2017, 2018 и 2019 годах. Схема пробоотбора 2019 приведена на рис. 1 б.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для анализа макрокомпонентов пробы природных вод были отобраны в пластиковые бутылки объемом 1 литр с предварительным многократным ополаскиванием тары природной водой. При пробоотборе анализировались рН, Eh, CO₃²⁻потенциометрическим методом ионселективными электродами при помощи прибора ЭКОТЕСТ 2000 («ЭКОНИКС», Россия). Анализ

макрокомпонентов был выполнен в МГУ им. М.В. Ломоносова методом титрования. Перманганатная окисляемость была измерена методом титрования в ГЕОХИ РАН.

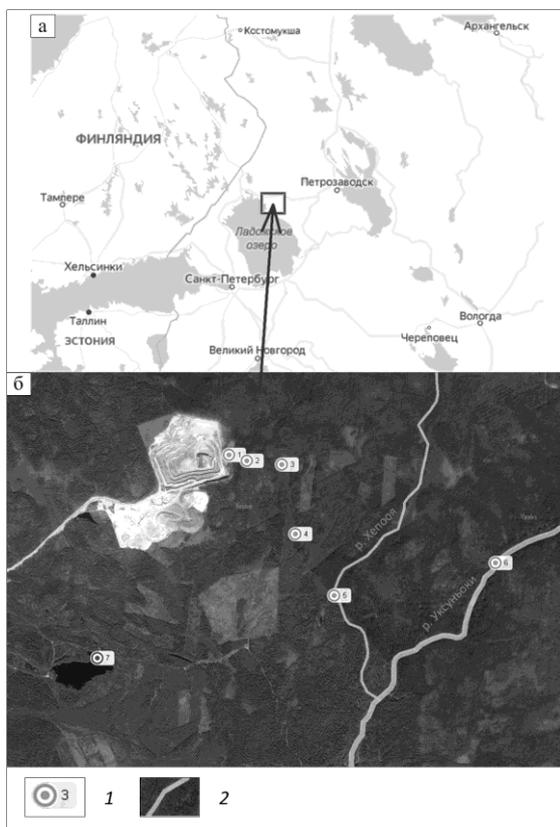


Рис. 1. Карта района работ (а) и схема пробоотбора (б). Условные обозначения: 1 – точки пробоотбора: 1 – сброс воды из насосной системы, 2 – временный водоток, сформированный водой, откачиваемой из карьера; 3 – водоток, протекающий по заболоченной местности, 4 – болото; 5 – р. Хепооя после впадения исследуемого водотока, 6 – р. Уксуньйоки, 7 – точка вне зоны влияния карьера; 2 – реки

Пробы для анализа микрокомпонентов были отобраны в пробирки объемом 15 мл с консервацией 0.45 мл HNO_3 осч. Пробы воды были

отфильтрованы при помощи мембранного фильтра с размером пор 0.45 мкм. Пробы были доставлены в лабораторию в течение трех дней после пробоотбора и и от момента отбора до химического анализа хранились в темном месте. Общую S, Si, Fe, Al, Na, K определяли методом ICP-AES. Содержания Mn, Cu, Zn, Mo, Co, Ni, Cd, Cs, V, U и других микроэлементов определены методом ICP-MS в лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов ГЕОХИ РАН. Сводные данные по химическим анализам проб воды приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все изучаемые воды являются пресными, нейтральными или слабощелочными, преимущественно гидрокарбонатными натриево-кальциевыми (Рис. 2).

В отдельных точках отмечены превышения ПДК Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, V (Табл. 1). Сравнения проводилось с нормативом для водных объектов рыбохозяйственного значения [1]. При этом в точке 7 превышение отмечается только по Cu. Точка 7 представляет из себя воды затопленного пегматитового карьера (на керамическое сырье) и расположена вне зоны влияния исследуемого объекта. Наибольшее превышение по вышеперечисленным химическим элементам наблюдается в водах, отобранных в непосредственной близости от карьера. Графики, представленные на рис. 3 а и б, указывают на то, что при удалении от карьера снижается величина минерализации и содержания U, V, Mo, Zn. Содержание железа наоборот становится выше, что связано по нашему мнению с увеличением содержания органического вещества в воде (рис. 3 в).

Таблица 1. Химический состав природных вод района разрабатываемого карьера бутового камня (данные за 2019 г)

| Компоненты и показатели | Номер точки пробоотбора | | | | | | |
|-----------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|-------------|-------------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| pH | 8.46 | 7.12 | 7.22 | 7.44 | 8.56 | 6.43 | 7.73 |
| Минерализация | 210 | 217 | 199 | 196 | 94 | 49 | 101 |
| Перманганатная окисляемость | 0.21 | 2.96 | 6.98 | 8.37 | 29.01 | 10.77 | 3.88 |
| HCO_3^- | 110.04 | 120.78 | 112.24 | 111.02 | 53.07 | 20.13 | 53.25 |
| Cl ⁻ | 19.88 | 15.27 | 18.46 | 17.75 | 9.98 | 9.98 | 8.45 |
| SO_4^{2-} | 24.42 | 23.39 | 16.7 | 16.19 | 5.14 | 4.23 | 13.62 |
| Ca ²⁺ | 27.25 | 30.86 | 25.05 | 24.65 | 15.43 | 5.77 | 17.7 |
| Mg ²⁺ | 7.05 | 5.59 | 7.29 | 6.8 | 1.17 | 0.46 | 3.73 |
| Na ⁺ | 17.9 | 17.5 | 16.2 | 16.1 | 7.52 | 1.16 | 1.84 |
| K ⁺ | 2.42 | 2.61 | 2.16 | 2.00 | 0.97 | 0.36 | 0.92 |
| Fe | 0.02 | <0.01 | 0.06 | 0.08 | 0.60 | 0.39 | 0.06 |

| | | | | | | | |
|----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| Mn | 25.88 | 10.69 | 0.88 | 1.89 | 7.85 | 19.55 | 1.30 |
| Cu | 2.34 | 0.38 | <0.1 | 1.56 | 0.49 | 0.27 | 1.63 |
| Zn | 12.45 | 6.78 | 0.48 | 3.50 | 1.46 | 0.33 | 1.58 |
| Mo | 32.41 | 36.88 | 33.17 | 29.84 | 12.22 | 0.07 | 0.21 |
| Co | 0.14 | 0.05 | 0.09 | 0.12 | 0.14 | 0.10 | 0.04 |
| Ni | 0.53 | 0.20 | 0.22 | 0.51 | 0.40 | 0.06 | 1.67 |
| Cd | 0.17 | 0.14 | 0.11 | 0.14 | 0.07 | <0.01 | 0.02 |
| Cs | 0.07 | 0.13 | 0.10 | 0.10 | 0.07 | 0.02 | 0.03 |
| V | 1.32 | 1.03 | 0.95 | 0.93 | 0.67 | 0.35 | 0.16 |
| U | 90.37 | 49.74 | 14.21 | 12.34 | 3.28 | 0.08 | 4.94 |

Примечание: значения минерализации, HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe приведены в мг/л, Mn, Cu, Zn, Mo, Co, Ni, Cd, Cs, V, U – в мкг/л, перманганатной окисляемости – мгО/л; жирным выделены содержания, превышающие ПДК для водных объектов рыбохозяйственного значения.

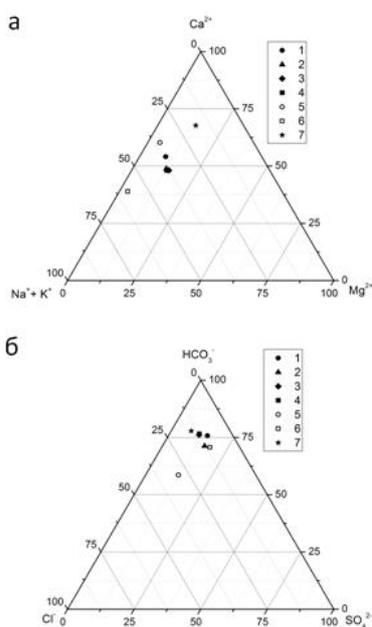


Рис. 2. Треугольные диаграммы катионного (а) и анионного (б) составов изучаемых вод. Расшифровка номеров точек приведена в условных обозначениях к рисунку 1

Железо образует устойчивые комплексы с органическим веществом (с фульво- и гуминовыми кислотами) и накапливается за счет этого в воде в количествах, значительно превышающих ПДК [2]. Изменения содержания микроэлементов в пробах воды, отобранной в точке 1 в 2017, 2018, 2019 годах, представлены на рисунке 4. Графики показывают, что за период наблюдения концентрация изучаемых химических элементов снизилась, однако мы не можем оценить влияние атмосферных осадков и объема подтока воды из пород.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что разработка карьера вносит небольшой вклад в формирование химического состава природных вод района исследований.

В природных водах района разрабатываемого карьера бутового камня наблюдаются превыше-

ния относительно ПДК содержания Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, V.

Уменьшение концентрации U, V, Mo, Zn в исследуемых водах по мере удаления от карьера связано с разбавлением атмосферными осадками и водами ручьев и рек, а также вероятно с сорбцией на органико-минеральных грунтах. Наибольшее содержание железа определено в пробах, взятых из рек Хепооя и Уксунъюки.

Накопление железа происходит за счет образования устойчивых комплексов с органическим веществом. В дальнейшем планируется исследование проб донных и органико-минеральных отложений, отобранных совместно с пробами воды, для исследования процессов взаимодействия вода-порода.

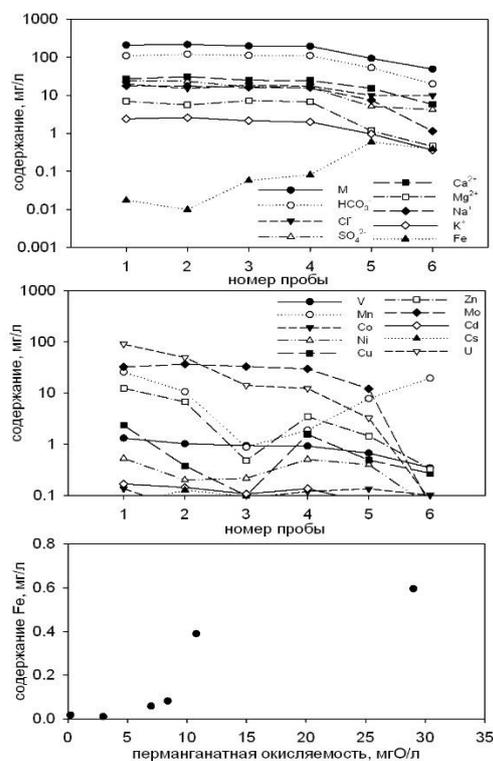


Рис. 3. Изменения содержания макро (а) и микро (б) компонентов воды в зависимости от удаленности от карьера и связь содержания железа с перманганатной окисляемостью (в)

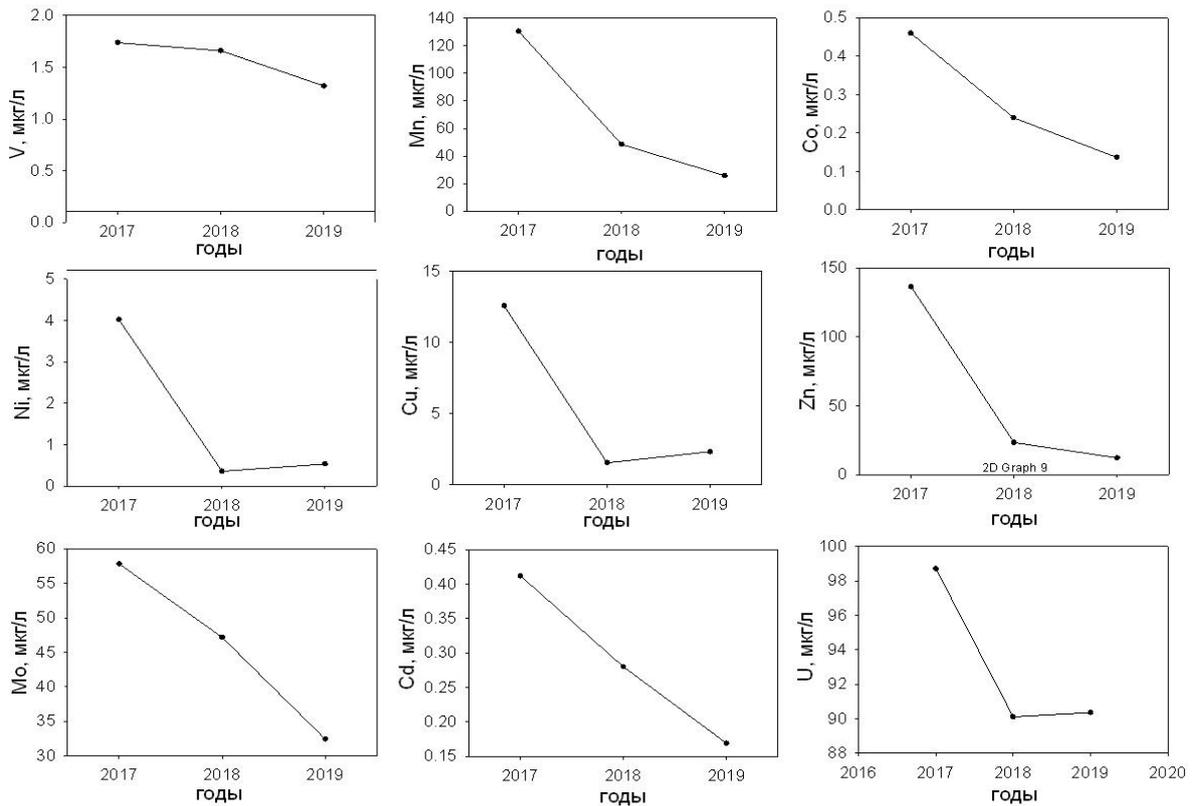


Рис. 4. Изменения содержания микроэлементов в воде, откачиваемой из карьера, за период наблюдений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Приказ от 13 декабря 2016 года N 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (с изменениями на 12 октября 2018 года).
2. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 2012. – 677 с.
3. Amelin Yu.V., Larin A.M., Tucker R.D. Chronology of multiphase emplacement of the Salmi rapakivi gran-

- iteanorthosite complex, Baltic Shield: implications for magmatic evolution // *Contrib. Mineral. Petrol.* 127 (4), 1997. – P. 353-368.
4. Konyshov A.A., Chevychelov V.Yu., Shapovalov Yu.B. Two types of highly differentiated topaz-bearing granites of the Salmi batholith, Southern Karelia // *Geochemistry International*, 2020, Vol. 58, No. 1, pp. 11–26.
5. Larin A., Beljaev A., Stepanov K. Geological setting of the Salmi batholith. In: *Salmi batholith and Pitkaranta ore field in Soviet Karelia* (Eds. Haapala I., Ramo O.T., Salonsaari P.T.) Guide 33. Finland: University of Helsinki, 1991. – P. 6-7.

Механизмы формирования и особенности состава подземных вод в районах ликвидированных угольных шахт России и Украины

Тарасенко И.А.^{1,2}, Зиньков А.В.²

¹Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток, Россия, tarasenko_irina@mail.ru;

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия, zinkov_a@mail.ru

АННОТАЦИЯ. Изучены механизмы формирования и особенности состава подземных вод в районах ликвидированных угольных шахт России и Украины. С помощью физико-химического моделирования показано, что особенности геохимии подземных вод носят преимущественно естественно-природный характер, находятся в тесной зависимости от геологического строения осадочных бассейнов, определяются соотношением реагирующих масс воды и породы, закрытостью-открытостью системы относительно O₂ и CO₂, строго коррелируются с наличием в угольных и надугольных толщах морских, соленосных и пресноводных групп геологических формаций.

Compositional features and formation mechanisms of ground waters at the site of spent coal mines of Russia and Ukraine

Tarasenko I.A.^{1,2}, Zinkov A.V.²

¹Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia, tarasenko_irina@mail.ru;

²Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia, zinkov_a@mail.ru

ABSTRACT: Ground water at the sites of spent coal mines in Russia and Ukraine has been thoroughly studied to understand their formation mechanism and compositional features. Physicochemical modelling showed that the waters geochemistry was predominantly natural, closely related to the geological structure of coal fields. The water composition is determined by the water-rock interaction, closedness or openness of this system to O₂ and CO₂ supply, and is in a strict correlation with the presence in the coal-bearing strata and the overlying rocks of marine, salt and freshwater-bearing groups of geological formations.

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий многие угольные и металлорудные шахты были закрыты по экономическим или политическим причинам как в России, так и во всем мире [4; 5; 12; 13]. Эти закрытия привели к различным воздействиям на окружающую среду, которые включают повышение уровня грунтовых вод из-за прекращения откачки поступающих в горную выработку вод, подтопление низинных участков и, как следствие, деформацию зданий и сооружений, провалы земной поверхности [6; 17], повышенные выбросы шахтных газов на земную поверхность [3], загрязнение подземных вод, разгрузка (излив) подземных вод и загрязнение поверхностных водотоков часто имеющих рыбохозяйственное значение [7; 8; 16]. Все проблемы серьезны, но наиболее острыми являются воздействия процессов, происходящих в затопленных горных выработках, на гидрогеологическую среду.

Исследования, проведенные учеными ранее [1; 2; 10; 11; 14; 15] показали, что содержание различных компонентов в подземных водах в основном контролируется выщелачиванием минеральных веществ в водоносные горизонты,

наличием в водовмещающих породах тех или иных элементов и их соосаждением с новообразованными (водородными) минералами. Тем не менее, глубокое понимание механизмов и контроль за геохимией шахтной воды, особенностями ее состава, остается приоритетной задачей.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Работа основана на непрерывном, методологически и технически стандартизированном процессе наблюдений и измерений показателей, характеризующих особенности затопления угольных шахт, а также флуктуации составов подземных и поверхностных вод.

Опорными районами исследования выбраны угольные бассейны Приморского края (Раздольненский, Партизанский, Угловский) и Сахалинской области. Привлечены также гидрогеохимические материалы по таким крупным угольным бассейнам России и Украины, как Донецкий, Кизеловский, Кузнецкий, Печорский и Челябинский.

Аналитические исследования выполнялись в Аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН. Определение

содержаний элементов в водах реализовано методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7700 (Agilent Technologies, США) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500Duo (Thermo Scientific Corporation, США). Минералогические исследования выполнялись методом рентгенографического анализа на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматизированным излучением и на микродифрактометре D8-Discover. Изучение микроморфологии и состава минеральных фаз осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе ZEISS EVO 50XVP, оснащенный рентгеновскими энергодисперсионным спектрометром INCA Energy. При моделировании использовался программный комплекс Селектор [9], позволяющий давать формализованное описание гидрохимических процессов и выражать их в соответствующих физико-химических моделях.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что режим затопления шахт определяется особенностями гидрогеологической стратификации надугольной и угольной толщ, условиями отработки угольных пластов, величиной водопритока и емкостными характеристиками сдренированного массива.

Подземные водоносные горизонты при затоплении угольных шахт формируют гидравлически связанный техногенный водоносный комплекс, отличающийся от природного фильтрационными, уровневыми и химическими характеристиками.

Сопоставление соотношений основных ионов и катионов в подземных водах таких крупных угольных бассейнов России и Украины как: Раздольненский, Партизанский, Угловский, Сахалинский, Донецкий, Кизеловский, Кузнецкий, Печорский и Челябинский, позволило выявить наличие региональных закономерностей в распределении основных макрокомпонентов. Наиболее четко закономерность изменения макросостава прослеживается по распределению гидрокарбонатных и сульфатных ионов.

Подземным водам бассейнов, расположенным на западе России и в Украине (Челябинский, Кизеловский, Донецкий), свойственны повышенные концентрации сульфат-иона (до 100 % экв) и хлора (до 80 % экв). Содержания гидрокарбонатных ионов здесь не превышают 7 % экв, а в Кизеловском бассейне снижаются до 0 % экв.

Бассейны, расположенные восточнее (Кузнецкий, Раздольненский, Партизанский, Угловский и Сахалинский), характеризуются повышенными концентрациями гидрокарбонатов (от 30 до 100 % экв) и колебаниями содержаний сульфат-иона до 70 % экв. При этом рН вод в Раздольненском, Партизанском, Угловском (Приморье) и Сахалинском, Кузнецком, Донецком. Печорском и Челябинском бассейнах варьируется от 5,8 до 10,4, в Кизеловском бассейне – от 7,9 до 2,5.

С помощью физико-химического моделирования показано, что региональные закономерности изменения составов вод, формирующихся в районах ликвидированных шахт, определяются особенностями геологического строения осадочных бассейнов и, прежде всего, наличием в угольных и надугольных толщах морских, соленосных и пресноводных групп геологических формаций.

В Донецком, Кизеловском и Челябинском бассейнах состав вод определяется чередующимися фациями различной солености – морскими, соленосными и пресноводными. В Печорском бассейне – однородными морскими фациями, а в Кузнецком, Раздольненском, Партизанском, Угловском и Сахалинском бассейнах – пресноводными.

Имитационные модели растворения терригенно-вулканогенных (алюмосиликатных), карбонатных, гипсоносных и соленосных отложений в условиях закрытой и открытой по CO_2 и атмосферному газу системы, показали, что по мере увеличения отношения вода/порода для всех систем характерен рост минерализации водного раствора. Изменение состава подземных вод с тенденцией возрастания концентраций компонентов ведет к усложнению состава аутигенных минеральных фаз.

Система «алюмосиликатные породы–вода» последовательно продуцирует растворы, соответствующие $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na(Mg)} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na(Mg)} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Na(Mg)}$ ряду изменения состава. Накопление Na^+ или Mg^{+2} в ряду определяется типом пород и вносит определенную специфику в состав равновесного водного раствора. Появление сульфатных ионов в водах обусловлено наличием сульфидов. Закрытость системы по CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-2,0}$) всегда означает предохранение водной фазы от увеличения в ней концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ и приводит к росту (при наличии источника) содержаний SO_4^{2-} . Увеличение равновесного парциального давления CO_2 ($> 10^{-1,0}$) и уменьшение равновесной концентрации O_2 расширяет область существования в угольных бассейнах $\text{HCO}_3\text{-Na}$ типа

вод и способствует накоплению больших концентраций компонентов в водах.

Система «известняк–вода», в условиях закрытой по CO_2 и атмосферному газу, формирует пресные (минерализация $< 703,09$ мг/дм³) гидрокарбонатные кальциевые воды ($\text{HCO}_3\text{--Ca}$), сходные по составу с обнаруженными в природно-техногенных структурах Донецкого бассейна. Вследствие увеличения соотношения масс породы и воды наблюдается тенденция роста минерализации воды, содержания карбонатных и хлоридных ионов в направлении движения фильтрата, сохраняется концентрационный ряд типа $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na}$. Появление в составе минеральных новообразований гидромагнезита сопровождается значительным снижением концентраций магния в водном растворе. При минерализации раствора $>1263,49$ мг/дм³ наблюдается трансформация $\text{HCO}_3\text{--Ca}$ типа вод в Cl--Ca .

В условиях открытой по CO_2 системы «известняк–вода» область существования $\text{HCO}_3\text{--Ca}$ типа вод расширяется, что приводит к формированию Cl--Ca типа вод уже на более поздних стадиях взаимодействия воды с породой (при минерализации $> 5002,8$ мг/дм³, $P_{\text{CO}_2} = 6,85e-01$) и образованию в последующем (при минерализации $6181,3$ мг/дм³, $P_{\text{CO}_2} = 8,135e-01$ бар и $P_{\text{O}_2} = 3,8746e-02$ бар) вод Cl--Mg типа. Таким образом, в результате физико-химического моделирования системы «известняк–вода» установлено, что соотношения между анионами Cl и HCO_3^- в водной фазе определяются балансами между P_{CO_2} и отношениями породы и воды. С ростом минерализации закрытая по CO_2 и атмосферному газу система «известняк–вода» последовательно продуцирует водные растворы, соответствующие $\text{HCO}_3\text{--Ca} \rightarrow \text{Cl--Ca}$ ряду изменения состава. Открытая по CO_2 система «известняк–вода» при $P_{\text{CO}_2} > 8,1346e-01$ бар и $P_{\text{O}_2} < 3,8746e-02$ бар продуцирует водные растворы, соответствующие $\text{HCO}_3\text{--Ca} \rightarrow \text{Cl--Ca} \rightarrow \text{Cl--Mg}$ ряду изменения состава.

В условиях закрытой по CO_2 и атмосферному газу система «доломиты–вода» последовательно продуцирует водные растворы, соответствующие $\text{HCO}_3\text{--Mg} \rightarrow \text{Cl--Mg}$ ряду изменения состава.

Закрытая по CO_2 и атмосферному газу система «гипс–вода» при отношении масс породы и воды равном $0,004$ формирует $\text{SO}_4\text{--Ca}$ воды с минерализацией до $1773,97$ мг/дм³, насыщенные к гипсу. В условиях открытой по CO_2 системы ($\text{CO}_2 = 0,06 - 1,00$ кг/1 кг H_2O) продуцируются растворы, соответствующие $\text{SO}_4\text{--Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{--Ca}$ ряду изменения состава.

Система «каменная соль–вода» закрытая по CO_2 и атмосферному газу продуцирует весьма кислые и кислые ($\text{pH} = 0,81-3,80$) воды Cl--Na типа с минерализацией $1054,84-34048,36$ мг/дм³. При этом открытие системы по CO_2 существенного влияния на состав водной фазы не оказывает.

Таким образом, состояние неравновесности в растворах и преобразования химического состава подземных вод в природно-техногенных структурах шахт угольных бассейнов поддерживают главным образом физико-химические особенности таких элементов и соединений, как CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , H_3O^+ , H_2CO_3 , SO_4^{2-} и Cl . Появление сульфатов в водах угольных бассейнов, надугольная толща которых сложена алюмосиликатными терригенными или вулканогенно-терригенными породами, связано, главным образом, с сернистостью углей. Источником сульфатного типа вод в бассейнах, надугольная толща которых сложена морскими карбонатно-терригенными породами, являются преимущественно сульфатные минералы осадочных пород – гипс, ангидрит и др. Формирование вод гидрокарбонатного класса, также имеет литогенную природу. Воды хлоридного класса в природно-техногенных структурах формируются в результате растворения соленосных (галит) и карбонатных (известняк, доломит) отложений.

Кислые воды в рассматриваемых бассейнах образуются тогда, когда количество CO_2 в растворе начинает превышать количество HCO_3^- , а рост концентрации водородного иона приводит к образованию угольной кислоты. При этом воды с $\text{pH} = 2-4$ имеют преимущественно смешанный катионный состав. В диапазоне $\text{pH} = 4-6$ они приобретают кальциевый (магниево-кальциевый) состав, а при $\text{pH} > 8,0$ становятся натриевыми.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения механизмов формирования и особенностей состава подземных вод, основанного на систематическом гидрогеохимическом контроле и физико-химическом моделировании процессов, происходящих в районах ликвидированных угольных шахт Донецкого, Кизеловского, Кузнецкого, Печорского, Челябинского, Партизанского, Раздольненского, Угловского и Сахалинского бассейнов, установлено следующее:

– Особенности геохимии подземных вод районов ликвидированных угольных шахт носят преимущественно естественно-природный характер и являются результатом химических процессов в системе «вода–порода–газ».

– Состав вод техногенных комплексов находится в тесной зависимости от особенностей геологического строения осадочных бассейнов, стратиграфического расположения природно-техногенных структур и строго коррелируется с наличием в угольных и надугольных толщах морских, соленосных и пресноводных групп геологических формаций.

– Состояние неравновесности в растворах и преобразования химического состава подземных вод поддерживают главным образом физико-химические особенности таких элементов и соединений, как CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , H_3O^+ , H_2CO_3 , SO_4^{2-} и Cl^- , а также отношение реагирующих масс воды и породы и закрытость-открытость системы относительно O_2 и CO_2 . pH диапазон геохимической трансформации подземных вод определяется карбонатным равновесием и устанавливает соотношение между концентрациями Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ в подземных водах бассейнов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геологическая эволюция и самоорганизация системы «вода–порода»: в 5 т. Т. 1. Система «вода–порода» в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование / В.А. Алексеев [и др.]; отв. ред. С.Л. Шварцев; ОИГГМ СО РАН [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 244 с.
2. Геологическая эволюция и самоорганизация системы «вода–порода»: в 5 т. Т. 2. Система «вода–порода» в условиях зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев [и др.]; отв. ред. Б.Н. Рыженко; ИНГГ СО РАН [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – 389 с.
3. Коровицкая Е.В. Последствия появления шахтных газов на поверхности после ликвидации угольных шахт юга Приморья // Вологдинские чтения, 2012. – № 80. – С. 271-273.
4. Максимович Н.Г., Пьянков С.В. Кизеловский угольный бассейн: экологические проблемы и пути решения. – Пермь: Изд-во Перм. гос. нац. исслед. ун-та, 2018. – 288 с.
5. Тарасенко И.А. Геохимические особенности состава и закономерности формирования подземных вод в природно-техногенных гидрогеологических структурах районов ликвидированных угольных шахт. – М.: ГЕОС, 2018. – 247 с.
6. Тарасенко И.А. О состоянии окружающей природной среды в районах ликвидированных угольных шахт (на примере Партизанского района Приморского края) // Вестник ДВО РАН, 2010. – № 3. – С. 113-118.
7. Тарасенко И.А., Зиньков А.В. Геохимических особенностей состава подземных вод в районах ликвидированных угольных шахт Приморского края и Сахалинской области // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2014. – № S424. – С. 56-64.
8. Тарасенко И.А., Зиньков А.В. Изотопно-геохимические особенности состава подземных вод в районах ликвидированных угольных шахт Приморья // Материалы III Всероссийской научной конференции с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами». – 20-25 августа 2018 г. – Чита, 2018. – С. 315-318.
9. Чудненко К.В., Карпов И.К. Краткая инструкция «Селектор-Windows – программное средство расчета химических равновесий минимизаций термодинамических потенциалов». Иркутск, 2003. – 90 с.
10. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
11. Шварцев С.Л. Фундаментальные механизмы взаимодействия в системе вода–горная порода и ее внутренняя геологическая эволюция // Литосфера, 2008. – № 6. – С. 3-24.
12. Alhamed M., Wohnlich S. Environmental impact of the abandoned coal mines on the surface water and the groundwater quality in the south of Bochum, Germany // Environ Earth Sci, 2014. V. 72. – P. 3251-3267.
13. Cheong Y.W., Yim G-J., Ji S.W., Kang S.S., Skousen J. Water quality changes of a closed underground coal mine in Korea // Environ Monit Assess, 2012. – V. 184. – P. 503-513.
14. Fee J.A., Gaudette H.E., Lyons W.B., Long D.T. Rare earth element distribution in the Lake Tyrrel ground-waters, Victoria, Australia // Chem. Geol., 1992. – V. 96. – P. 67-93.
15. Smedley P.L. The geochemistry of the rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England // Geochim. Cosmochim. Acta, 1991. – V. 55. – P. 2767-2779.
16. Wright I.A., Paciuszkiewicz K. & Belmer N. Increased Water Pollution After Closure of Australia's Longest Operating Underground Coal Mine: a 13-Month Study of Mine Drainage, Water Chemistry and River Ecology // Water Air Soil Pollut, 2018. – V. 229, N 55. – <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3718-0>.
17. Yao X.L., Reddish D.J. Analysis of residual subsidence movements in the UK coalfields // Q J Eng Geol, 1994. – V. 27(1). – P. 15-2.

Условия преобразования золота в отвалах колчеданно-полиметаллических месторождений

Хусаинова А.Ш., Калинин Ю.А., Гаськова О.Л.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, Новосибирск, Россия, E-mail: khusainova@igm.nsc.ru

АННОТАЦИЯ: Представлена физико-химическая модель преобразования золота в отвале переработки руд Ново-Урского колчеданно-полиметаллического месторождения (Салаирский кряж). За 80 лет существования хвостохранилища переработанные руды в отвалах подверглись процессам механической, физико-химической и биогенной дифференциации и интеграции с образованием горизонта вторичного золотого обогащения. Выделенное золото несет на себе следы гипергенного преобразования с ярко выраженными элементами новообразований. В результате изменения физико-химических параметров среды золото осаждается на восстановительно-сорбционном и восстановительно-литологическом барьерах. Физико-химическое моделирование поведения Au позволило охарактеризовать процесс его перераспределения и осаждения в различных горизонтах отвала.

Conditions of gold transformation in the dumps of pyrite-polymetallic deposits

Khusainova A.Sh., Kalinin Yu.A., Gaskova O.L.

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia, E-mail: khusainova@igm.nsc.ru

ABSTRACT: The physical-chemical model of gold transformation inside the waste of the pyrite-polymetallic processed ores of Novo-Ursk deposit (Salairsky Ridge) has been developed. During 80 years, processed ores have been exposed to mechanical, physicochemical and biogenic differentiation and integration with the formation of the horizons of secondary enrichment. Gold has traces of a supergene transformation with clear aggregates or grains of new growth. As a result of changes in the physical-chemical parameters of the environment, gold is deposited on the reduction-sorption and reduction-lithological barriers. Physical-chemical modeling of the behavior of Au allowed us to characterize quantitatively the process of its redistribution and deposition at various horizons of the dump.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение масштабов агрегации и дифференциации благородных металлов в экзогенных процессах, крайне важно для реконструкции физико-химических условий формирования их рудных концентраций в природных и техногенных объектах. В работе на примере отвалов переработки руд колчеданно-полиметаллических месторождений представлены результаты моде-

лирования поведения золота в гипергенных условиях.

ОБЪЕКТ И ПРЕДМЕТ ИССЛЕДОВАНИЯ – это самородное золото и вмещающие его породы отвала Ново-Урского месторождения (Салаирский кряж). Месторождение относится к колчеданно-полиметаллическому типу оруденения с развитой зоной окисления (рис. а).

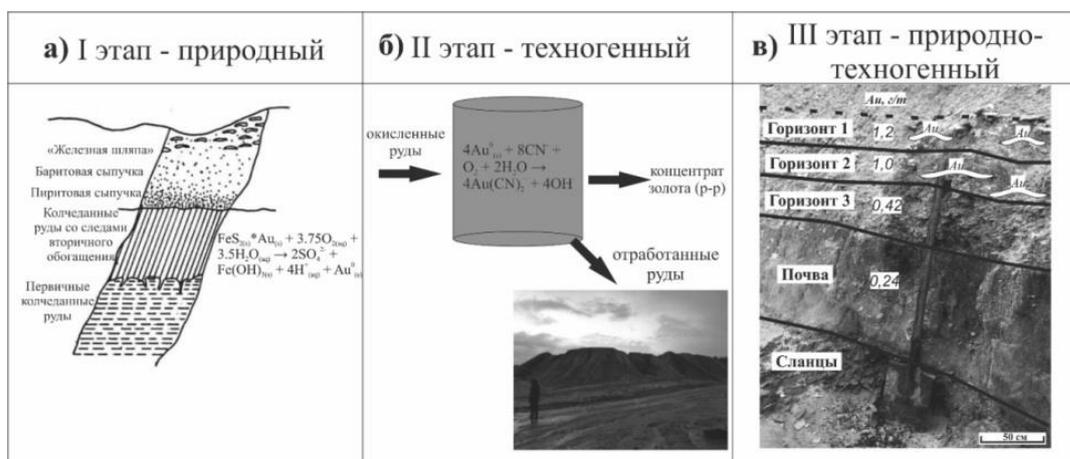


Рис. Этапы преобразования рудного вещества Ново-Урского месторождения: а – образование природной зоны окисления и формирование самородных частиц золота по первичным колчеданно-полиметаллическим рудам; б – упрощенная технология извлечения золота; в – строение нижней части разреза отвала с выделенными горизонтами

Эндогенное золото находится в самородном и связанном виде в сульфидах [1, 4, 11], а также в маломощных кварцевых жилах [9]. Его размеры не превышают 0.015 мм, золото отмечалось в ассоциации с халькопиритом, пиритом и блеклыми рудами [5, 6], с аргентитом в кварце [11]. Содержание Au в пирите составляет 5.8 г/т [9].

В результате процессов химического выветривания, золото высвобождалось, образуя самородные выделения в зоне окисления. Относительно первичных руд произошло обогащение золотом в 7-20 раз, серебром в 5-7 раз и мышьяком в 2-3 раза [1, 3]. Кроме того, зона окисления характеризуется высокими содержаниями ртути, проявленной как в самородном виде, так и в виде киновари. Источником ртути может быть блеклая руда и сфалерит [6].

Хвостохранилище Ново-Урского месторождения – это насыпные отвалы до 10-12 метров в высоту, образованные в результате извлечения золота из окисленных руд с помощью выщелачивания цианидами (рис. 1б). В разрезе отвала различимо выделяются 3 горизонта (сверху вниз, рис. в): 1) *серо-синеватый кварц-барит-пиритовый* (h = 40 см) с жеодами кремнезема; 2) *бурожелезняковый* (h = 40 см); 3) *сланцевый* (h = 50 см), лежащий непосредственно на почве. Общее количество отобранных большеобъемных проб – 19, объемом 15 кг каждая.

Непосредственно из отвала течет дренажный ручей – минерализованный (TDS до 7 г/л), сильноокислый (рН 1.8-2.7, Eh 665–760 мВ), сульфатный, Al-Fe-Sa, мольные доли Mn и Zn в составе раствора достигают 1% [8, 12]. Концентрации Au в дренажном ручье у отвалов варьируют в зависимости от сезона от 0.2 до 1.2 мкг/л; Ag – от 0.01 до 0.3 мкг/л. С удалением от отвала в дренажном ручье увеличивается рН, а концентрации Au снижаются до 0.003 мкг/л, Ag – до 0.008 мкг/л [7].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Основной объем аналитических исследований проводился в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН (г. Новосибирск). Содержание Au и Ag определялось методом атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием спектрометра 3030 В (фирма Perkin-Elmer) и фотометра Solar M6 (фирма Thermo Electron) (аналитик Ильина В.Н.). Химический состав проб по разрезу определен методом РФА (аналитик Карманова Н.Г.).

Частицы золота извлекались гравитационным методом, отбирались под бинокулярным микроскопом. Исследование морфологии поверхности частиц Au, а также его химического со-

става осуществлялось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (TESCAN MIRA 3LMU), рентгеноспектрального микроанализатора (JEOL JXA-800) и электроннозондового микроанализа (RMA04). Исходной информацией для физико-химической модели служили аналитические данные по минеральному и химическому составу вещества вглубь разрезов, приводимые в табл.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Содержание золота в отвале окисленных руд варьируется в диапазоне 0.13-1.2 г/т. Частицы самородного золота были обнаружены в горизонте 1 и 2 (рис. в). В горизонте 1 золото обладает размерностью 0.25-0.1 мм (60%), <0.1 мм (25%), 0.5-0.25 мм (10%), 1-0.5 мм (5%). Общее количество знаков – 68. По данным морфологического анализа, присутствуют золотины изометричной формы с элементами кристалличности, уплощенного облика и вытянутые частицы. По данным микронзондового анализа, в горизонте 1 золото двух групп: средней пробыности (840‰) с примесью Hg (1.2-3.0 мас. %), Ag – 13.3-16.7 мас. %, и низкой пробыности (730‰) с примесью Hg (3.4-5.0 мас. %), Ag – 19.8-27.1 мас. %.

В горизонте 2 было обнаружено 9 знаков размерностью <0.25 мм. Здесь преобладают зерна изометричной формы с элементами кристалличности (60%) и уплощенного облика (40%). Пробность Au варьируется от 727 до 973 ‰, т.е. в том же диапазоне, с условным обособлением тех же двух групп. Кроме того, было обнаружено весьма высокопробное Au (973‰). Золото однородное по составу, не отмечается зонального строения или остаточных ядер. При этом поверхность сочетает многообразие скульптур. В результате исследования морфологии золота на СЭМ были обнаружены гипергенные преобразования на поверхности частиц, представленные структурами роста и растворения. Часто на поверхности золотин присутствуют нано- и микрочастицы золота в виде губчатых наростов и/или единичных округлых зерен, которые располагаются в пленках, углублениях, неровностях поверхности или, наоборот, на возвышенностях, на поверхности зерен других минералов или собственно на поверхности самородного золота. Обнаружены включения барита, халькопирита, наросты фишессерита.

Таким образом, скульптуры поверхности частиц наглядно отражают процессы перераспределения золота в отвале.

На основании изложенных выше данных рассмотрим физико-химическую модель образования золота в отвале. В табл. приведена схема

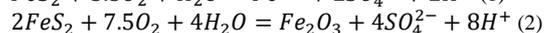
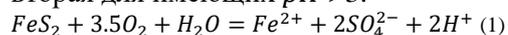
расчетов модельных ассоциаций, которые являются макросистемой, определяющей процес-

сы переноса и отложения золота для отвалов Ново-Урского месторождения.

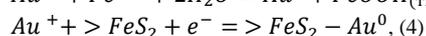
Таблица. Схема физико-химического моделирования, составленная на основе минералогического и химического анализа образцов зоны окисления для отвала Ново-Урского месторождения

| Выделенные зоны разреза | Состав твердых фаз реальный | Вес. % главных оксидов |
|---------------------------|---|--|
| Верхняя часть горизонта 1 | Барит, пирит, кварц, сульфаты <i>Fe, Cu</i> | SiO ₂ 14.35; Fe ₂ O ₃ 3.47; BaO 55.05; SO ₃ 24.19; ППП 2.32 |
| Нижняя часть горизонта 1 | Кварц, пирит, барит, сульфаты <i>Fe, Cu, CaCO₃</i> | SiO ₂ 7.11; Fe ₂ O ₃ 8.05; BaO 4.22; SO ₃ 18.29; Al ₂ O ₃ 1.2; CaO 34.2; ППП 25.29 |
| Горизонт 2 | Кварц, гидроксиды железа, ярозит, барит, глинистые минералы, гипс | SiO ₂ 40.19; Fe ₂ O ₃ 13.26; BaO 10.88; SO ₃ 10.92; Al ₂ O ₃ 6.22; CaO 5.86; ППП 10.42 |
| Горизонт 3 | Кварц-альбит-хлоритовые сланцы, глинистые минералы, обильные гидроксиды железа, почва | SiO ₂ 63; Fe ₂ O ₃ 10; BaO 0.3; SO ₃ 0.3; Al ₂ O ₃ 12; CaO 0.7; Na ₂ O 1.6, K ₂ O 1.8; ППП 9 (среднее) |

В общих чертах, схема такова. В верхней части разреза, богатой пиритом, начинается интенсивное окисление и образование сульфатных растворов (*горизонт 1*). Первая реакция характерна для очень кислых растворов с $pH < 2$, а вторая для имеющих $pH > 3$.



В этих условиях растворяется как структурное, так и поверхностно-связанное золото. В кислых растворах может протекать реакция (3). Но главный процесс, который протекает в условно верхнем горизонте – это восстановление *Au* до собственной минеральной формы на поверхности пирита (4):



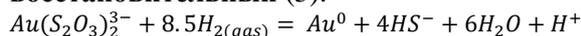
где $>FeS_2$ – сульфид с «дефектами» поверхности, а e^- – электрон. Это явление более обязано электрохимии процесса (резкие вариации Eh , V) и связано с влиянием именно гипергенных процессов [2, 10]. Результаты исследования вышеназванных авторов свидетельствуют, что дефектная подсистема поверхности минеральной матрицы сульфидов является местом захвата золота в различных формах. Авторы [10] считают, что поверхностное золото может существовать в 3-х химических формах: Au^0 , $AuCl_2^-$ и $Au(SCN)_2^-$. Комплексы с хлором и тиоцианатом имеют отношение не к восстановительному осаждению, а к ионообменному осаждению из золотосодержащих растворов и здесь рассмотрены не будут. Назовем первый этап **восстановительным сорбционным**, осознавая, что исходно он обусловлен все же окислением пирита.

Благодаря перколяции кислых сульфатных растворов, подзона верхней части разреза (*нижняя часть горизонта 1*) представляет собой горизонт выщелачивания с повышенной влажностью. Обратим внимание, как высоки потери при прокаливании (ПП 25.29 %). Водные сульфаты, органика скапливаются над плотным бу-

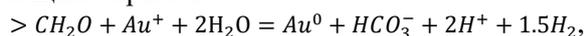
рожелезняковым горизонтом (*горизонт 2*). Золото в поровых растворах находится в виде различных комплексов, в том числе тиосульфатных, гидросульфидных, гидроксо- и хлоридных.

Здесь зафиксировано губчатое золото, которое в природе и различных технологических процессах получают восстановлением из его солей (комплексов). Процесс осаждения неоднократный, о чем свидетельствуют мелкие наросты на более крупных золотилах.

Наконец средняя часть разреза, это ни что иное, как плотный железо-кремнистый песчаник (*горизонт 2*), который в западной литературе называют «хардпан» (*hardpan*). Здесь найдено в 10 раз меньше знаков золота, но в том числе самая высокопробная золотила 973‰. Эта зона отмечена ограниченным доступом кислорода. Барьер классифицируем как **литологический восстановительный** (5):



В почвенном слое содержания золота достигают величин 0.42-0.35 г/л. Самородного видимого золота здесь не найдено. Например, в слое пр.5 – ППП составляют 11.6 вес. % (82 вес.% приходится на оксиды *Si, Fe, Al*). В одной из недавних работ [13] показана огромная роль почв в необратимом удержании наночастиц металлов, которое происходит сразу в первые часы. Этот процесс можно представить следующим образом:



где $>CH_2O$ – органическая молекула с кислотными функциональными группами, способная восстанавливать золото и окисляться до HCO_3^- , а Au^+ может быть изначально закомплексовано с одним из лигандов (тиосульфатом, хлором или гидроксонием OH^-).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физико-химические процессы, происходившие в течение 80 лет в техногенных сульфидсодер-

жащих отвалах колчеданно-полиметаллических руд Ново-Урского месторождения, привели к существенному перераспределению благородных металлов (Au, Ag) за счет активного взаимодействия в системе вода-порода. Наличие золотосодержащих сульфидных минералов, а также малая размерность их зерен, способство-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болгов Г.П. Сульфиды Салаира, Урская группа полиметаллических месторождений // Изв. Томск. Инд. ин-та, 1937, т.53 (11), с. 45-96.
2. Воробьев А.Е., Хоноре Т. Сравнительный анализ свойств нанорельефа различных золотосодержащих сульфидов // Вестник РУДН, серия Инженерные исследования, 2016, № 1, с. 80-84.
3. Дербиков И.В. Ново-Урское полиметаллическое месторождение // Матер. по геол. Зап.-Сиб. края, 1937, вып. 42, 58 с.
4. Дистанов Э.Г. Колчеданно-полиметаллические месторождения Сибири. Новосибирск, Наука, 1977, 351 с.
5. Зеркалов В.И. Минералогия и геология колчеданных медно-цинковых месторождений Сев.-Вос. Салаира // Автореф. дисс. ... к.г.-м.н. Томск, ТПИ, 1962, 20 с.
6. Ковалев К.Р. Особенности формирования руд колчеданно-полиметаллических месторождений Северо-Восточного Салаира и Восточной Тувы. Дис. ... к.г.-м.н. Новосибирск, 1969. 283 с.
7. Мягкая И.Н., Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Густайтис М.А. Распределение золота и серебра в потоке рассеяния Урского хвостохранилища (Кемеровская область) // Стр. лит. и геодин.: м-лы XXV Всерос. мол. конференции, 2013, с. 60-62.
8. Оленченко В.В., Кучер Д.О., Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Еделев А.В., Гора М.П. Вертикальное

вали более быстрым процессам окисления и осаждения золота при смене Eh-pH условий. Физико-химическое моделирование показало возможность реализации предложенной схемы образования гипергенной зональности.

и латеральное распространение высокоминерализованных растворов кислого дренажа по данным электромографии и гидрогеохимии (Урской отвал, Салаир) // Геология и геофизика, 2016, Т. 57, № 4, с. 782-795.

9. Рослякова Н.В., Щербаков Ю.Г., Агеенко Н.Ф., Портянников Д.И., Бортникова С.Б., Радостева Н.Е. Условия золотоносности колчеданно-полиметаллических месторождений // Условия образования, принципы прогноза и поисков золоторудных месторождений. Тр. ИГиГ, 1983, вып. 533, с. 31-65.
10. Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Смагунов Н.В., Спиридонов А.М., Гребенщикова В.И., Будяк А.Е. Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов // Геология и геофизика, 2014, т. 55, № 2, с. 350-369.
11. Черепнин В.К. К вопросу о составе и генезисе руд Урских месторождений Салаира // Изв. Томск. политехн. ин-та, 1953, т. 90, с. 56-68.
12. Щербакова И.Н., Густайтис М.А., Лазарева Е.В., Богуш А.А. Миграция тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn, Fe, Cd) в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища (Кемеровская область) // Химия в интересах устойчивого развития, 2010, Т. 18, № 5, с. 621-633.
13. Hadri H.E., Louie S.M., Hackley V.A. Assessing the interactions of metal nanoparticles in soil and sediment matrices – a quantitative analytical multi-technique approach // Environ. Sci.: Nano, 2018, 5, с. 203-2014.

Контаминация околоскважинных водонасыщенных сред: терминология и применимость

Цымбалов А.А.

ООО Группа компаний «Архимед», Саратов, Россия, E-mail: arhimed64@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В статье к системе пласт-скважина применен термин «контаминация». Сформулировано определение процесса контаминации околоскважинной среды для системы пласт-скважина. Рекомендованы условия применения контаминации. Работа выполнена в рамках Программы НИР ООО «Архимед» Arh. № ТЭР-R 642012-0001.000 «Исследование процессов кольтации околоскважинной среды и разработка методов декольтации водопропускных устройств».

Contamination of near-well water-saturated media: terminology and applicability

Tsymbalov A. A.

LLC Group of companies «Archimedes», Saratov, Russia, E-mail: arhimed64@mail.ru

ABSTRACT: The article uses the term "contamination" to the formation - well system. The definition of the process of contamination of the near-well environment for the formation-well system is formulated. Recommended conditions for the use of contamination. The work was carried out within the framework of the research Program of LLC "Archimedes" Arh. № TER -R 642012-0001.000 "Research of the processes of colmatation of the near-well environment and development of methods for decolmatation of culverts".

ВВЕДЕНИЕ

Гидрогеологические исследования, направленные на изучение проблемы контаминации подземных вод, проводятся в нашей стране и за рубежом не одно десятилетие. Несмотря на многолетний опыт изучения контаминации, актуальность дополнительных исследований этого вопроса сохраняется и в настоящее время. Особый вклад в раскрытие сути явления контаминации внесли: I. J. Fried (1975), R.A. Freeze, J.A. Cherry (1979), E.A. Sudicky, J.A. Cherry, E.O. Frind (1983), В.М. Гольдберг, С. Газда (1984), Е.В. Пиннекер (1979); В.А. Королев (2001), В.М. Шестаков (2007, 2009), И.К. Невечеря, И.В. Авилина (2007), Р.Э. Дашко, Л.М. Зайдуллина (2018) и многие другие.

Явление контаминации водонасыщенных сред в последние годы все чаще заставляет обращать на себя внимание. Это связано с тем, что на отдельные факты, протекающие в геологической среде, ранее просто не обращали внимание. Однако с течением времени частота повторов их увеличилась. Такая активизация стала оказывать негативные последствия, нанося экономический ущерб производственной деятельности предприятий в разных отраслях.

Долгое время активизацию микробиологической деятельности не считали компонентом геологической среды. Исследования проведенные в России, США, ЕС опровергли это утверждение и доказали ее наличие. Специалистами установлено:

1) подавить рост микробиоты на водопропускных элементах крайне затруднительно (носит временный характер);

2) накопление микробной массы в порах песчаных грунтов водоносных пластов снижает водоотдачу до нуля, а численное значение коэффициента фильтрации в этом случае уменьшается до 10^{-4} м/сут [7].

Явление контаминации в настоящее время затронула практику декольтации водопропускных устройств, в частности процессы регенерации водозаборных скважин от кольтационного осадка в фильтровой части околоскважинной зоны природного и антропогенного генезиса. Тема НИР «Исследование процессов кольтации околоскважинной среды и разработка методов декольтации водопропускных устройств» [6], а также проблемные практические вопросы декольтации, вызванные синергией контаминации и кольтации в процессе формирования осадка на фильтрах скважин, заставили нас рассмотреть явление контаминации подземных вод и причины, вызывающие этот процесс.

При изучении тематики любой проблемы требуется определиться с так называемым понятийным аппаратом. До настоящего времени контаминация в системе пласт-скважина отражена была не в достаточном объеме, чтобы можно было базироваться на эти знания в наших исследованиях.

Целью работы является формулирование определения процесса контаминации околосква-

жинной среды для системы пласт-скважина с рекомендацией практической применимости термина.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом научного исследования стало явление контаминации подземных вод. В анализ контаминации вошли материалы изданные в США, СССР, России [1-5, 8-12] связанные с загрязнение пород подземными водами. При анализе работ учитывалась полнота выполненного теоретического и экспериментального материала, объекты исследований, эволюционность в развитии знания по контаминации. Также учитывалась степень возможной применимости имеющихся знаний и определений контаминации к системе пласт-скважина для декольматации околоскважинных поровых водонасыщенных сред.

Методы исследования, которыми руководствовались при изучении литературных источников [1-5, 8-12], основаны на системном анализе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим терминологию, касающуюся контаминации подземных вод. В геологию термин контаминация введен С.Р. Никкольдсом (1932) для описания процесса загрязнения кислых магм базитовыми магмами. В настоящее время термин «контаминация» используется в науках: химия, геоэкология, биология, ветеринария, медицина, фармакология, а также военном, коммунальном, пищевом направлениях в следующих значениях: загрязнение, засорение, инфицирование, порча, попадание примеси, нежелательная примесь, соприкосновение, отравление, токсины. Поэтому в различных источниках исследователи оговариваются с понятийным аппаратом.

Основополагающей работой по контаминации подземных вод считается монография I. J. Fried [10], изданной в США в 1975 году. Ее перевод в СССР появился в 1981 г. Исследование охватывало теоретические, методические и практические стороны контаминации.

В начале 70-х годов прошлого столетия СССР проводил учеными ВНИИ ВОДГЕО теоретические и экспериментальные исследования по изучению загрязнений подземных вод. С 80-х годов советские исследователи стали впервые употреблять англоязычный термин «контаминация», означающий загрязнение подземных вод. Определенный вклад в разработку вопросов, связанных с загрязнением подземных вод, внесли отечественные ученые: Н.Н. Биндеман, Ф.М. Бочевер, А.И. Перельман, А.Е. Орадов-

ская, В.А. Мироненко, В.Г. Румынин, С.Л. Шварц и другие.

Королев В.А. в работе [3] придерживается понятия контаминации как загрязнения грунтов в геологической среде. Им отмечается, что при большом количестве наук (инженерной геохимии, технической мелиорации, экологической геохимии и др.) вопросы практической очистки геологической среды от загрязнителей выпадают из поля зрения научных исследований. Королев В.А. обращает внимание на сформированное новое направление в геоэкологии – геопургологию, задачей которой является разработка научных основ очистки геологической среды от экологически вредных (токсичных) загрязнений и ее экологической ремедиации. Далее по терминологии контаминации он пишет, что в иностранной литературе используется термин «деконтаминация» употребляемое при очистке предметов и окружающей среды от ядовитых и радиоактивных веществ.

Пиннекер Е.В. в работе [5] осуществляет по контаминации фундаментальную проработку и дает термину более широкое понятие. Геологическая среда выделяется им как многокомпонентная система, включающая горные породы (грунты), почвы, подземные воды, подземные газы и биоту. В этой же работе он поясняет: «к загрязненным подземным водам относятся воды, состав и физические свойства которых под влиянием деятельности человека ухудшились по сравнению с составом и физическими свойствами природных (фоновых) подземных вод данного района, не затронутых техногенным воздействием». Поэтому загрязняющие вещества, попадая в другие компоненты подземной гидросферы, загрязняют поровые растворы и физически связанную воду [5].

Пиннекер Е.В., анализируя загрязнения подземных вод, рекомендует смысловой термин «контаминация» использовать в случаях:

- 1) изменения качества воды в нежелательном направлении;
- 2) изменения качества воды до состояния, когда она становится непригодной для практического пользования.

Дальнейшее продвижение познания контаминации в подземных водах были получены благодаря исследованиям сделанным под руководством Шестакова В.М. [8]. Его специалисты выполнили моделирование процесса переноса контаминантов в водоносных пластах (система «вода-порода») с учетом физико-химических и гидродинамических процессов [9].

Влияние микробиологической компоненты (микробиоты) контаминации на разрушение твердых поверхностей: стальных конструкций,

армированных бетонов и прочих материалов, находящихся в подземных горизонтах насыщенных агрессивным флюидом (водой), исследовано научной группой Дашко Р.Э. В работе [2] ими отмечено: интенсивность контаминации наблюдается за счет поступления органических и неорганических соединений различного генезиса, коллоидов, а также тонких взвесей, что ведет к изменению компонентов подземной водной среды.

В дальнейшем исследователями научной группы Дашко Р.Э. сделана систематизация признаков контаминации, которая существенно расширила представление о причинах, масштабах и последствиях ее влияния на геофизическую среду (рис).

Анализ работ [1-5, 8-12] российских и зарубежных исследователей по изучению явления контаминации позволил нам сформулировать следующее определение контаминации примени-

тельно к поровой водонасыщенной околоскважинной среде.

Контаминация системы пласт-скважина это многокомпонентный процесс, связанный с загрязнением околоскважинного порового пространства химическими соединениями и антропогенными мигрантами подземных вод в результате их фильтрации через поровую среду с ухудшением гидродинамических свойств системы и химического состава воды с возможной потерей целевого назначения системы.

Контаминация в системе пласт-скважина, по мнению автора, может применяться в случаях, когда надо отметить миграцию химических компонентов в подземных водах и их проникновение в кольматационный осадок околоскважинных зон не только природной, но и техногенной направленности, а также выделить активную роль химических и биогенных процессов.



Рис. 1. Источники контаминации подземного пространства на примере Санкт-Петербурга (по Дашко и др., 2018)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Актуальность изучения контаминации для системы пласт-скважина имеется до настоящего времени. Российской и зарубежной практикой накоплен достаточный объем научного материала, имеющий прикладное значение.

Однако, выполненные исследования по контаминации подземных вод не в полной мере отражают характер процессов в системе пласт-скважина. Интерес к изучению процесса контаминации в этой области знаний обусловлено тем, что данное опасное явление необходимо учитывать при регенерации закольматированных скважин.

В сформулированном определении контаминации показано, что контаминация системы

пласт-скважина есть сложный многокомпонентный процесс, связанный с ее загрязнением, ухудшением гидродинамических свойств системы, химического состава воды с возможной деградацией системы. В системе пласт-скважина термин «контаминация» рекомендуется использовать, когда следует выделить миграцию химических компонентов в подземные воды не только природного, но и техногенного генезиса.

Работа выполнена в рамках Программы НИР ГК «Архимед» Arch. № ТЭР-R 642012-0001.000 «Исследование процессов кольматации околоскважинной среды и разработка методов декольматации водопропускных устройств: п.п. «а» - «е»; разд.1,разд.2.» [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольдберг В.М. Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнений/ В.М. Гольдберг, С. Газда.-М.: Недра,1984.-262с.
2. Дашко Р.Э. Инженерно-геологический и геотехнический анализ источников контаминации подземной среды и состояние систем водоотведения в историческом центре Санкт-Петербурга/ Р.Э. Дашко, Л.М. Зайдуллина // Инженерные изыскания в строительстве: материалы второй Общероссийской научно-практической конференции молодых специалистов.- М.: Изд.-во «Геомаркетинг». 2018.-С. 53-59.
3. Королев В.А. Очистка грунтов от загрязнений/ В.А. Королев.-М.: МАИК Наука/Интерпериодика, 2001.-365с.
- 4.Пиннекер Е.В. Охрана подземных вод/Е.В. Пиннекер.- Новосибирск: Наука СО РАН, 1979.-70с.
- 5.Пиннекер Е.В. Экологические проблемы гидрогеологии/Е.В. Пиннекер.-Новосибирск: Наука СО РАН, 1999.-128с.
- 6.Приоритетные НИР: Темы инновационных направлений научно-исследовательских работ ООО ГК «Архимед [Электронный ресурс] / А.А. Цымбалов.-М.2014-2020.-Режим доступа URL: <http://doktorsc.ru/index.php/prioritetnye-nir> (дата обращения 20.03.2020).
- 7 .Цымбалов А.А. Кольматация околоскважинных зон фильтров водонасыщенных грунтов на основе региональной практики /А.А. Цымбалов // Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии: сб. науч. тр. химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова по материалам 35-ой всероссийской конференции с международным участием (г.Москва, 29 июня 2019г.).-М.: Макспресс,2020.
8. Шестаков В.М. Гидрогеодинамика/В.М. Шестаков.-М.: КДУ,2009.-334с.
9. Шестаков В.М. Моделирование контаминации патогенных микроорганизмов в подземных водах/В.М. Шестаков, И.К. Невечеря, И.В. Авилина.-М.: ИКЦ Академкнига, 2007.-95с.
10. Fried I. J. Groundwater pollution: Theory, Methodology, Modelling and Practical Rules.-New York: Oxford, 1975.-330 p.
11. Freeze R.A., Cherry J.A. Groundwater contamination. In Groundwater, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1979. Pp.383-462.
12. Sudicky E.A., Cherry J.A., Frind E.O. Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case study: 4. A natural-gradient dispersion test// Journal of Hydrology, 1983.-V.63.-P.81-108.

Особенности кольтматационного осадкообразования в околоскважинной водонасыщенной среде

Цымбалов А.А.

ООО Группа компаний «Архимед», Саратов, Россия, E-mail: arhimed64@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Работа посвящена явлению кольтматации околоскважинных зон источников подземных вод. Обоснована актуальность глубокого изучения кольтматации. Не соблюдение профилактических мер по устранению кольтматации водозаборных скважин в России приводит к ежегодному экономическому ущербу в 2 млрд. рублей. Рассмотрены стадии формирования кольтматационного осадка. Указаны численные значения прочности консистенции осадка. Работа выполнена в рамках Программы НИР ООО «Архимед» Арх. № ТЭР-R 642012-0001.000 «Исследование процессов кольтматации околоскважинной среды и разработка методов декольтматации водопропускных устройств».

Features of colmatation sedimentation in the near-well water-saturated environment

Tsymbalov A. A.

LLC Group of companies «Archimedes», Saratov, Russia, E-mail: arhimed64@mail.ru

ABSTRACT: The Paper is devoted to the phenomenon of colmatation of near-well zones of underground water sources. The relevance of a deep study of colmatation is proved. Failure to comply with preventive measures to eliminate colmatation of water intake wells in Russia leads to an annual economic loss of 2 billion rubles. The stages of formation of colmatation sediment are considered. Numerical values of the strength of the sediment consistency are specified. The work was carried out within the framework of the research Program of LLC "Archimedes" Arh. № TER -R 642012-0001.000 "Research of the processes of colmatation of the near-well environment and development of methods for de-colmatation of culverts".

ВВЕДЕНИЕ

Явление кольтматации водозаборных скважин до настоящего времени считается одной из главных проблем снижающих работоспособность систем городского и сельского водоснабжения из подземных вод. Кольтматация скважин на воду при не соблюдении профилактических мер по ее устранению приводит в РФ к ежегодному экономическому ущербу в 2 млрд. рублей [5].

Отсутствие теоретических основ и экспериментальных исследований по формированию кольтматации в системе «пласт-скважина» не позволяет понять и вскрыть ее причины. Такая ситуация отражается на разработке эффективных инженерно-технических решений по декольтматации водозаборных скважин и создании методических приемов по ведению специальных ремонтно-восстановительных работ [7].

Знание генезиса накопления осадка в водозаборных скважинах позволит глубже изучить физический процесс кольтматации и декольтматации околоскважинных зон. Актуальность проблемы кольтматации водозаборных скважин в настоящее время состоит в том, что водобеспеченность России является одной из стратегических задач национального развития нашего государства в условиях применения к нашей стране международных экономических санкций со стороны США и стран ЕС [6].

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДА ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ КОЛЬМАТАНТА В ТВЕРДУЮ СТРУКТУРУ

Осадок кольтматанта в околоскважинной водонасыщенной среде будем считать элементом геофизической среды, накопление которого в условиях термодинамических и физико-химических процессов способно развиваться по механизму образования осадочных пород. Поэтому под осадком сформированным в поровых каналах околоскважинной зоны водозаборной скважины будет понимать накопление в них вещества (кольтматанта) основанного на принципах дифференциации и интеграции осадочного материала.

Кольтматационный осадок в водонасыщенной системе «пласт-скважина» образуется под влиянием механических, химических, физико-химических, биологических процессов в виде фазовых переходов на границе раствор-осадок с выделением твердого осадка из растворенных и газообразных веществ. Механизм образования кольтматационного осадка представляется автором в данном материале в виде нескольких стадий по превращению накопленного осадка в твердую структуру горной породы:

1. Первая стадия – мобилизация вещества.
2. Вторая стадия – перенос (миграция) вещества.

3. Третья стадия – накопление или осаждение вещества.

4. Четвертая стадия – преобразование рыхлого осадка в полутвердое состояние.

5. Пятая стадия – преобразование полутвердого осадка в твердое состояние.

6. Шестая стадия – преобразование твердого осадка в сверхтвердое состояние.

Первая стадия (мобилизация вещества) относится в рассматриваемой части разреза земной коры в зоне гипергенеза, где наблюдаются инфильтрация природных вод под действием гравитации, которые далее сосредотачиваются в подземных водоносных комплексах, имеющих гидравлическую связь с природными водами поверхностных водоемов и водотоков. Характерной особенностью зоны гипергенеза является природная вода, выступающая в роли агента переноса вещества. На изменение химического состава воды влияют:

а) геохимические и металлогенные особенности геологических формаций;

б) гидрогеохимические, физико-химические и биогенные процессы;

в) антропогенная нагрузка окружающей среды.

Химические компоненты поступают в природные воды зоны гипергенеза из атмосферы, горных пород, почв, растительного покрова в процессе фильтрации. Специалисты ВСЕГЕИ Е.Е. Белякова, А.В. Зуев, Н.П. Никитина и др. [1], осуществляющие гидрогеохимические исследования зоны гипергенеза, отмечают: «в условиях зоны гипергенеза приходится иметь дело с весьма сложным, не поддающимся строгому физико-химическому обоснованию характером взаимосвязей между минеральными комплексами пород, руд и химическим составом контактирующих с ними природных вод».

Первый этап создает начальные условия возникновения исходных компонентов для зарождения осадка и производит подготовку вещества к его дальнейшему переносу и осаждению осадка.

Вторая стадия – перенос (миграция) вещества. С миграцией (транспортированием) подземных вод будем связывать процессы перемещения компонентов природных подземных вод под действием гравитации в фильтрационных порах окологважинных участков системы «пласт-скважина» и ускоренного гидродинамического воздействия в зоне влияния водозабора, связанное с работой водозаборного устройства (режим эксплуатации скважины).

На механизм миграционного процесса окологважинных зон водозаборных скважин будет влиять тип коллектора подземных вод, что определяет емкостные (массообменные) и

фильтрационные свойства водовмещающих пород-коллекторов и экранирующих образований (обсыпка, ячейка фильтрационной сетки, форма сечения разреза фильтрационного канала и др.). Такими литотипами могут быть [2]:

1) пористые, зернистые песчаные породы; 2) пористые породы глинистого состава; 3) трещиноватые скальные (магматические и сильно метаморфизованные осадочные) породы с малой пористостью; 4) пористые гравийно-галечные отложения; 5) трещиновато-пористые (сцементированные терригенно-осадочные и карбонатные) породы; 6) переслаивающиеся породы (песчаник, глина) при доминировании фильтрации вдоль напластования; 7) трещинно-жильные и трещинно-карстовые породы с неоднородной проницаемостью.

Миграция веществ в водонасыщенной среде окологважинных зон водозаборных скважин зависит от типизации условий водозабора из подземных вод: 1) водозаборы инфильтрационные, установленные вблизи природных водоемов (пруд, река, озеро, море); 2) водозаборы с искусственным пополнением запасов подземных вод из открытого источника; 3) водозаборы из грунтовых потоков, имеющие ограничение подпитывающих вод; 4) водозаборы субнапорных горизонтов, имеющих связь эксплуатационных вод с приповерхностными грунтовыми водами; 5) водозаборы напорных глубоководных горизонтов, не имеющих связь с грунтовыми водами.

Третья стадия – накопление или осаждение вещества. Данная стадия характеризует формирование образовавшегося осадка системы «пласт-скважина», поэтому в окологважинной зоне происходит коагуляция, сорбция, десорбция, солеотложение, биообрастание.

Образовавшийся осадочный материал не остается на месте. Под воздействием внешних сил он перемещается и накапливается в порах окологважинных участков системы «пласт-скважина».

Активными сорбентами в условиях гипергенеза являются гумусовые и глинистые вещества, гидроокислы железа, алюминия, марганца, кремневые кислоты и др. Гидроокислы железа из водного раствора могут поглощать то катионогенные, то анионогенные элементы. Глинистые вещества сорбируют из раствора никель, цинк, кобальт, рубидий, цезий и др. Наблюдаются процессы обратной адсорбции, т.е. сорбированные ионы при изменении состава подземной воды легко вновь переходят в раствор (десорбция). Десорбция приводит к накоплению концентраций металлов в воде, а анионогенные

элементы необратимо аккумулируются в коллоидных окислах железа (хемосорбция).

Таким образом, осаждение вещества происходит за счет того, что растворенные и газообразные вещества переходят в твердую фазу в результате химических и биогенных процессов

Четвертая стадия – преобразование рыхлого осадка в полутвердое состояние. Предшествовавшие три стадии дают основания к получению рыхлого осадка в околоскважинной зоне водозаборной скважины. Рыхлый осадок представляет совокупность устойчивых соединений новообразованных агрегатов и природных цементообразующих компонентов.

Природные подземные воды в околоскважинных зонах имеют высокомолекулярные соединения, которые в растворах при определенных условиях переходят в особое состояние (золь-гель) начинающее обладать свойствами твердого тела. Данный процесс твердообразования дисперсной системы называется гелеобразованием. Заметим, что процесс перехода золь-гель и гель-золь являются обратимыми. На золь-гелеобразование влияют состав раствора, его концентрация, размер дисперсных частиц, температура, давление, активизация раствора к внешним воздействиям. От численных величин указанных факторов зависит тиксотропия дисперсной системы золь-гель, отражающая консистенцию твердообразования в виде изменения прочности физико-механических свойств кольматационного осадка. Отметим, что в четвертом этапе прочность кольматационного осадка по напряжению на разрыв при гелеобразной консистенции составляет $\sigma_p \ll 0,1$ МПа, при пастообразной консистенции - $\sigma_p = (0,1-0,5)$ МПа, полутвердой консистенции - $\sigma_p = (0,5-5,0)$ МПа [4].

Пятая стадия – преобразование полутвердого осадка в твердое состояние. На данной стадии в дисперсной системе гелеобразования присутствуют цементообразующие элементы и примеси. Имея цементные соединения, золь переходит в гель уже с ориентированными структурированными связями, которые постоянно упрочняются. Околоскважинная зона рыхлых пород водозаборной скважины имеет ряд особенностей, которые выражаются в металлическом каркасе трубы фильтра, металлической сетке фильтра, гранулированной обсыпке наружной части фильтра, зерновой структуре водозаборного пласта.

Ускоренному накоплению цементного геля в околоскважинной зоне способствует наличие глин, аргиллитов, алевролитов в геологическом разрезе водозаборной скважины. Искусственному росту сшивания минеральных зерен гра-

нулированной обсыпки и песка водоносного пласта с цементирующими структурами способствуют химические компоненты, выступающие в роле примесей, такие как гидроокислы железа, карбонаты, глинистые минералы, органика, соли и др.

Пятая стадия изменяет физико-механические свойства кольматационного осадка в зависимости от консистенции до твердого состояния и имеет напряжение прочности на разрыв $\sigma_p = (5,0-10,0)$ МПа.

Шестая стадия – преобразование твердого осадка в сверхтвердое состояние будет наблюдаться за счет консолидации вещества.

Характерными параметрами этой стадии являются: температура, давление, временной интервал их воздействия, скорость накопления осадка и его аэрируемость. Скорость накопления осадка в околоскважинных зонах водозаборных скважин для геологических комплексов Саратовской области на основании практики ООО ГК «Архимед» имеет интервалы $v = (5-20)$ мм/год. При повышенной минерализации подземных вод водоносного горизонта скорость накопления осадка может быть $v > 20$ мм/год.

Шестая стадия по преобразованию консистенции твердого осадка в сверхтвердое состояние имеет напряжение прочности на разрыв $\sigma_p > 10,0$ МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании представленного материала можно сделать выводы:

1. Формирование кольматационного осадка в околоскважинных водонасыщенных средах представляет сложный природный процесс, наблюдающийся при определенных термодинамических и физико-химических условиях в отдельной части земной поверхности.
2. Предложенная автором схема превращения накопленного осадка кольматанта в горную породу имеет шесть стадий.
3. Физико-механические свойства кольматационного осадка могут изменяться и иметь следующие значения в зависимости от консистенции: гелеобразное состояние - $\sigma_p \ll 0,1$ МПа, пастообразное состояние - $\sigma_p = (0,1-0,5)$ МПа, полутвердое состояние - $\sigma_p = (0,5-5,0)$ МПа, твердое состояние $\sigma_p = (5,0-10,0)$ МПа, сверхтвердое состояние $\sigma_p < 10,0$ МПа.
4. На основе практики ООО ГК «Архимед» скорость накопления осадка в околоскважинных зонах водозаборных скважин для геологических комплексов Саратовской области находится в интервалах $v = (5-20)$ мм/год. Для повышенной минерализации подземных вод во-

доносного горизонта скорость накопления осадка может составить $v > 20$ мм/год.

Работа выполнена в рамках Программы НИР ООО «Архимед» Arh. № ТЭР-R 642012-0001.000 «Исследование процессов кольматации околоскважинной среды и разработка методов декольматации водопропускных устройств: п.п. «а» - «е»; разд.1,разд.2.» [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гидрогеохимические исследования (Зона гипергенеза): Принципы и методы оценки рудоносности геологических формаций / Е.Е. Белякова, А.В. Зуева, Н.П. Никитина [и др.].-Л.: Недра,1985.-252с.
- 2.Опытно-миграционные работы на месторождениях питьевых вод: методические рекомендации/ В.А.Мироненко, В.Г.Румынин, Б.В.Боревский [и др.].-М.: ГИДЕК,1998.-130с.
- 3.Приоритетные НИР: Темы инновационных направлений научно-исследовательских работ ООО ГК «Архимед [Электронный ресурс] / А.А.Цымбалов.-М.2014-2020.-Режим доступа URL: <http://doktorsc.ru/index.php/prioritetnye-nir> (дата обращения 30.03.2020).
- 4.Цымбалов А.А. Деформируемость образцов закольматированных зон низкодебитных скважин / А.А.Цымбалов // Булатовские чтения: сб. ст. II межд. науч.-практ. конф., посвящ. памяти А.И. Бу-

латова (г.Краснодар, 31 марта 2018 г.) в 7 т. Разработка нефтяных и газовых месторождений. Т. 2 в 2 ч. Ч. 2. -Краснодар: Издательский Дом – Юг, 2018.-С.202-205.

5. Цымбалов А.А. Межремонтный период регенерации водозаборных скважин / А.А.Цымбалов // Водоснабжение и санитарная техника.-2017.-№10.-С.20-25.

6. Цымбалов А.А. Перспектива внедрения технологии ВИГДОС-СИЦА в модель устойчивого развития региона / А.А.Цымбалов // Сергеевские чтения. Эколого-экономический баланс природопользования в горнопромышленных районах: материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии (г. Пермь, 2-4 апреля 2019 г.). Вып.21.- Пермь: ПГНИУ, 2019. - С. 139-142.

7. Цымбалов А.А. Формирование закольматированных зон в околоскважинной водонасыщенной среде [Электронный ресурс] / А.А.Цымбалов // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: сб. науч. тр. СО РАН, ИПРЭК СО РАН, ИНГГ СО РАН по материалам III всерос. науч. конф. с межд. уч.(г.Чита, 20-25 августа 2018г.).-Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018.-С.198-200. Режим доступа URL: http://inrec.sbras.ru/IIIconfWR2018/assets/got_sb_окон.pdf (дата обращения 20.03.2020).

Гидрохимические аномалии в районе складирования сульфидных отходов золотодобычи (пос. Вершино-Дарасунский, Забайкальский край)

Юркевич Н.В., Бортникова С.Б., Саева О.П., Корнеева Т.В.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия, e-mail: YurkevichNV@ipgg.sbras.ru

АННОТАЦИЯ: В статье приведены результаты исследования состава поверхностных вод в районе складирования отходов разработки Дарасунского рудного узла. Высокие содержания пирита, арсенопирита, блёклых руд в отходах обуславливают присутствие в потоках рассеяния благородных металлов и мышьяка. В растворенной части поверхностных вод р. Дарасун ниже по течению после складированных отходов и фабрики обнаружен широкий спектр химических элементов, концентрации которых превышают фоновые и кларковые содержания: Cu, Zn, Cd, Pb, Au, Ag, Tl, Be. Элемент первого класса опасности Tl, присутствует в техногенных потоках рассеяния в наиболее токсичной, биодоступной свободноионной форме Tl^+ . Среди форм бериллия свободные катионы преобладают в техногенных кислых сульфатных водах, а после смешения с природными водоемами основной формой является менее токсичная гидроксидная $Be(OH)_2(aq)$. Подвижность благородных металлов в природных водотоках обеспечивается комплексообразованием с цианидными лигандами в случае с серебром и гидроксокомплексами – для золота.

Hydrochemical anomalies in the surroundings of the sulfide gold mining wastes (Vershino-Darasun, Trans-Baikal Region)

Yurkevich N.V., Bortnikova S.B., Saeva O.P., Korneeva T.V.

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS (IPGG SB RAS), Novosibirsk

ABSTRACT. The article presents the results of the surface water composition investigation in the vicinity of the Darasun mine tailings area. The high contents of pyrite, arsenopyrite, and faded ores in the waste determine the presence of noble metals and arsenic in the scattering fluxes. In the dissolved part of the surface water of the Darasun river downstream after the stored waste and the factory, a wide range of chemical elements was found, the concentrations of which exceed the background and clark contents: Cu, Zn, Cd, Pb, Au, Ag, Tl, and Be. An element of the first hazard class Tl, is present in technogenic dispersion flows in the bioavailable free-ion form of Tl^+ . Among the beryllium forms, free cations prevail in technogenic acidic sulfate waters, and after mixing with natural reservoirs, the main form is less toxic hydroxide $Be(OH)_2(aq)$. The mobility of the noble metals in natural streams is ensured by complexation with cyanide ligands in the case of silver and hydroxocomplexes for gold.

ВВЕДЕНИЕ

Отходы золотодобычи в нашей стране рассматриваются как с точки зрения потенциального резерва золота [4, 2], так и с позиций загрязнения природных экосистем [1, 9; 5]. Окисление основных сульфидсодержащих минералов (пирит) в составе отходов приводит к формированию кислых (рН 2) высокоминерализованных растворов (общее содержание солей до 20 г/л) и интенсификации выщелачивания металлов и элементов-примесей из сопутствующих сульфидов (халькопирит, арсенопирит, сфалерит, галенит). Поступление таких растворов в природные поверхностные и подземные воды приводит к локальному загрязнению окружающей среды в районе складированных отходов, миграции подвижных форм химических соединений на расстояния в десятки километров и формированию ореолов рассеяния металлов и примесных элементов [3, 10]. С усовершенствованием аналитических методов исследования водных сред появились данные о гидрохи-

мических аномалиях благородных металлов в районе золоторудных месторождений [6, 7], техногенной миграции золота и серебра по речным системам с мелкодисперсными частицами в районе складированных сульфидсодержащих отходов золотодобычи [8].

Целью данной работы является выявление форм нахождения химических элементов (Cu, Zn, Cd, Pb, Ag, Au, As, Sb, Be, Tl) в поверхностных природных водотоках до и после смешения с техногенными потоками в зоне влияния Дарасунской гео-техногенной системы.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ

Дарасунский рудник в советское время являлся вторым по значимости золотодобывающим предприятием Читинской области. Во время перестройки он был законсервирован, с 2004 г. добыча золотой руды возобновилась. Особенностью месторождения является большое количество арсенопирита в рудах.

Объект исследования – вода в поверхностных водотоках, подверженных техногенному воз-

действию со стороны объектов горнодобывающей инфраструктуры Дарасунского рудного узла (Забайкальский край, пос. Вершино-Дарасунский), в том числе отходов переработки руд. Хвосты флотации и цианирования руд золоторудного месторождения складированы в отвалы и гидроотвалы на границе с территорией поселка Вершино-Дарасунский (Тугокоченский район Забайкальского края), граничат с руслом реки Дарасун. Рудные минералы отходов включают сульфиды, сульфаты, оксиды и гидроксиды железа, свинца, цинка и меди. В ходе полевых работ были опробованы лежалые хвосты флотации и цианирования, воды реки Дарасун выше и ниже по течению относительно хвостов, а также воды в фоновых точках: р. Жарча и вдхр. Жарча (в 5 км от техногенной зоны).

Для определения состава отходов были опробованы три шурфа глубиной 100-120 см, взято 30 образцов по 200 г, пробы транспортированы в пластиковых пакетах в лабораторию для химического анализа. Пробы воды объемом по 1 л каждая были взяты в 15-ти точках на глубине 15 см в предварительно промытую отбираемой пробой пластиковую ёмкость. На месте в водных пробах определяли значения pH, окислительно-восстановительного потенциала (Eh) при помощи иономера HI 9025 C (Hanna Instruments, Italy), удельную электропроводность – с использованием кондуктометра Cond 315 i (WTW, USA). Каждая проба воды была разделена на две части. Аликвота 50 мл была отфильтрована на месте через мембранный фильтр с размером пор 0.25 мкм (Vladipor, Russia) и подкислена перегнанной HNO₃ конц. до pH < 2 для последующего анализа на микроэлементный состав. Вторая часть пробы, предназначенная для анализа на анионный состав, оставлена без фильтрации. Пробы транспортированы в лабораторию, при температуре не выше 5^oC. Твёрдые образцы были высушены при комнатной температуре в течение 48 ч, гомогенизированы, просеяны через сито (250 мкм) и истёрты в агатовой ступке до размера менее 74 мкм для последующего анализа на микроэлементный состав. ИСП-МС метод был использован для определения концентраций химических элементов в твёрдых образцах и пробах воды (прибор ELAN-9000 DRC-e, PerkinElmer Instruments LLC, USA) в химико-аналитическом центре “Плазма” (Томск). Точность анализа - 10 % или лучше на уровне концентраций г/т и мкг/л, 7 % или лучше на уровне мг/л.

Концентрации анионов (CN⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻) в водных пробах были определены при помощи потенциометрии, фотометрии и титри-

метрии в лаборатории ИНГГ СО РАН. Точность определения - 7 % или лучше на уровне концентраций мг/л.

Химические формы нахождения элементов в растворе и индексы насыщения растворов по отношению к минеральным фазам были рассчитаны при помощи программ Visual Minteq 3.0, WateQ4F.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты анализа состава вещества отходов позволили выявить вертикальную зональность. Поверхностный слой 50 см - зона выветривания, где происходит активное окисление и вынос химических элементов с водным потоком, относительно обеднен металлами, имеет низкую влажность (10 %), средний диаметр 60-300 мкм. Горизонты глубже 1.2 м представлены мёрзлыми грунтами, зоной относительного «химического покоя» с низкими скоростями химических реакций. В промежуточном горизонте на глубинах 50-120 см располагаются грунты с влажностью 25-30 %, где происходит накопление металлов и примесей (Cu, Zn, As, Sb, Pb, Au, Ag, Be, Tl). Этот горизонт с одной стороны, защищен от действия прямых солнечных лучей, вымывания поверхностными потоками и высыхания, а с другой – находится в пределах сезонного талого слоя, то есть подвергается криогенным изменениям под воздействием температурных колебаний. Здесь вещество словно законсервировано с одной стороны, а с другой – в нём протекают процессы окисления (о чём говорят высокие окислительно-восстановительные потенциалы) и преобразования твердого вещества с формированием подвижных комплексов химических элементов в поровых растворах, готовых к транспорту при помощи капиллярного поднятия и подземных дренажных просачиваний. Именно в пределах этого активного слоя обнаружен физико-химический геохимический барьер на глубине 65-70 см с резким скачком Eh, влажности и концентраций химических элементов. Ещё один геохимический барьер, концентрирующий химические элементы, определяется на глубине 106 см на границе с мерзлым грунтом.

Вода в техногенных поверхностных водотоках характеризуется нейтральной реакцией среды, минерализацией 2.1-9.2 г/л, преобладанием сульфатных анионов над хлоридными и гидрокарбонатными (табл. 1). В старом гидроотвале найдено 4 г/л цианидных анионов, что определяет высокое процентное содержание CN⁻ (65 %) в основном анионном составе (старый гидроотвал, табл. 1).

Пробы сливаемой пульпы содержат 700 мг/л CN⁻ (44 %). Содержание цианидных анионов – 0.32 мг/л. В основном катионном составе тех-

ногенных потоков преобладают кальций и магний, исключение составляет старый гидроотвал, где основным катионом является натрий (91 %). После смешения р. Дарасун с техногенными потоками речная вода нейтральная, минерализация составляет 0.8 г/л, в анионном составе преобладают сульфатные (78 %) и гидрокарбонатные (18 %) анионы.

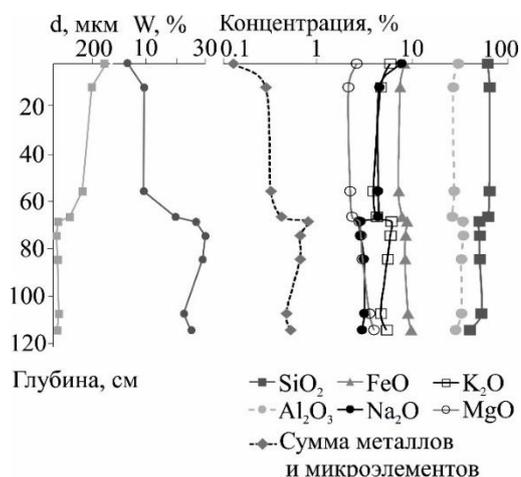


Рис. 1. Вертикальное распределение по глубине шурфа средних диаметров частиц (d), влажности (%), концентраций (в мас. %) основных породообразующих элементов и суммарных концентраций металлов и микроэлементов (Cu, Zn, As, Sb, Pb, Au, Ag, Be, Tl) в веществе Дарасунских отходов

В составе воды техногенных потоков найден широкий спектр микроэлементов, среди которых выделяются группа типичных рудных компонентов (Fe, Cu, Zn, Cd, Pb), примесей (As, Sb, Be, Tl) и благородных металлов (Ag, Au). Концентрации Zn, Cd в отстойнике у фабрики превышают кларковые и фоновые на 2-3 порядка, в р. Дарасун после слияния с техногенным потоком их концентрации выше кларковых и фоновых показателей. Концентрация Pb выше кларковой как в фоновой точке, так и на всей протяженности техногенного потока. Таллий обнаружен во всех исследуемых пробах, его концентрация ниже кларковой, но в р. Дарасун после слияния с техногенным потоком в 6 раз выше, чем фоновая. Концентрации Ag и Au в отстойнике существенно превышает кларк в отстойнике у фабрики, а в старом гидроотвале концентрация Au в растворе составляет 130 мкг/л, что выше кларковой на 5 порядков.

Золото в повышенных концентрациях обнаружено во всех исследуемых пробах, но концентрация в р. Дарасун ниже по течению после геотехногенной системы (2.3 мкг/л) выше фоновой и кларковой в 460 и 1150 раз соответственно.

Вероятно, миграция золота в данном случае обусловлена выносом растворенных форм с

технологическими водами и дренажными потоками с мест складирования отходов цианирования.

Концентрации As и Sb повышены по сравнению с кларком во всех техногенных водотоках, накапливаются в субщелочных водах (pH 8.9) старого гидроотвала аналогично золоту и серебру, существенно превышают фон и кларк в р. Дарасун ниже по течению после геотехногенной системы. Бериллий найден в кислых водах отстойника у фабрики (pH 3.6) в концентрации 1.4 мкг/л, что выше фоновое и кларковое значения на 3 порядка. Река Дарасун ниже по течению содержит в 3-4 раза больше бериллия, чем фоновая р. Жарча и кларк.

Таблица 1. Основной ионный состав (% от мг-экв/л), минерализация (M, г/л) и значения pH, выраженные в формулах Курлова, в пробах поверхностных вод Дарасунской гео-техногенной системы (до и после впадения техногенного потока) и фоновых точек

| Проба | Формула Курлова |
|---------------------|--|
| фон р. Жарча | $M_{0.14} \frac{HCO_3 66 SO_4 33 Cl 1}{Ca 48 Mg 34 Na 17 K 1} pH_{7.5}$ |
| река Дарасун до | $M_{1.0} \frac{HCO_3 23 SO_4 74 Cl 3}{Ca 70 Mg 22 Na 6.8 K 0.75} pH_{7.4}$ |
| отстойник у фабрики | $M_{2.1} \frac{SO_4 99 Cl 1}{Ca 69 Mg 26 Na 3.9 K 0.68} pH_{3.6}$ |
| старый гидроотвал | $M_{9.2} \frac{CN 65 SO_4 18 Cl 12 HCO_3 5}{Na 91 Ca 7 Mg 1.52 K 0.48} pH_{8.9}$ |
| свежая пульпа | $M_{2.9} \frac{CN 44 SO_4 51 Cl 2 HCO_3 3}{Ca 73 Mg 13 Na 11 K 3} pH_{7.4}$ |
| река Дарасун после | $M_{0.8} \frac{SO_4 78 HCO_3 18 Cl 3.8 CN 0.1}{Ca 67 Mg 20 Na 12 K 1} pH_{7.1}$ |

Сравнение химических форм нахождения элементов в реке Дарасун ниже по течению после Дарасунской гео-техногенной системы с фоновой рекой Жарча выявила однозначную тенденцию: доля свободных катионов и сульфатных комплексов металлов Cu, Zn, Cd, Pb возрастает приблизительно на 10 %, карбонатных комплексов снижается на 20 % в результате техногенного воздействия на водоток. Некоторый рост доли свободнокатионной и сульфатной формы характерен также для Be и Tl. Благородные металлы Ag и Au связаны цианидными и гидросокомплексами.

Расчет индексов насыщения показал вероятное перенасыщение природных растворов по отношению к минералам, содержащим трехвалентное железо, купроферриту (CuFe_2O_4), ферригидриту и гётиту. В техногенных растворах старого гидроотвала и свежей пульпы эти соединения, вероятнее всего, растворяются. Группа минералов, которые вероятнее всего, осаждаются в техногенных условиях, входят соединения меди и молибдена: антлерит ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$), тенорит (CuO), $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, $\text{CuMoO}_4(\text{s})$. В природных условиях эти соединения, не осаждаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гиперкриогенное преобразование сульфидсодержащих отходов Дарасунской геотехногенной системы приводит к формированию вертикальной зональности. Поверхностный слой – зона выветривания, где происходит активное окисление и вынос химических элементов с водным потоком. Глубже – тонкодисперсные влажные грунты, которые с одной стороны защищены от действия прямых солнечных лучей, вымывания поверхностными потоками и высыхания, а с другой – находится в пределах сезонного талого слоя, то есть подвергается криогенным изменениям под воздействием температурных колебаний. Здесь накапливаются металлы и металлоиды (Cu, Zn, As, Sb, Pb, Au, Ag, Be, Tl).

Горизонты глубже 1.2 м представлены мёрзлыми грунтами, на границе с мёрзлым грунтом определяется геохимический барьер, концентрирующий химические элементы.

Река Дарасун, принимающая техногенные потоки с мест складирования отходов, характеризуется контрастными гидрохимическими аномалиями по спектру микроэлементов, а также сульфатными и цианидным анионам. Элемент первого класса опасности Tl, присутствует в техногенных потоках рассеяния в наиболее токсичной, свободноионной форме Tl^+ . Среди форм Be свободные катионы преобладают в техногенных кислых сульфатных водах, а после смешения с природными водоемами основной формой является менее токсичная гидроксидная $\text{Be}(\text{OH})_{2\text{aq}}$. Подвижность благородных металлов в природных водотоках вблизи Дарасунской геотехногенной системы обеспечивается комплексообразованием с цианидными лигандами в случае с серебром и гироксокомплексами – для золота.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-05-00336А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Т.Н., Галченко Ю.П., Липина Л.Н. К вопросу об охране природных экосистем при освоении золоторудных месторождений Дальнего Востока // Экол. сист. и приоб. – №. 1. – 2011. – С. 2-6.
2. Александрова Т.Н., Липина Л.Н. Техногенные отходы горнопромышленных предприятий как потенциальный резерв золотодобычи // Горн. инф.-анал. бюл. (научн.-техн. жур.). – №. S1-4. – 2015. – С. 202-206.
3. Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. Геохимия техногенных систем. – Новосибирск: Гео, 2006. Новосибирск: Гео. – 169 с.
4. Евдокимов С.И., Евдокимов В.С. Повышение извлечения золота на основе совместной переработки руды и отходов // Физико-технич. проб. разраб. полезн. ископ. – №. 2. – 2017. – С. 160-169.
5. Корнеева Т.В., Юркевич Н.В., Аминов П.Г. Геохимические особенности миграционных потоков в зоне влияния горнопромышленного техногенеза (г. Медногорск) // Изв. Том. политех. унив. – Т. 328. – № 2. – 2017. – С. 85-94
6. Радомский С. М. Естественный миграционный потенциал благородных металлов Монголо-Охотского золотоносного пояса // Изв. Том. политех. унив. – Т. 328. – №. 1. – 2017. – С. 29-38.
7. Радомский С.М., Радомская В.И. Баланс форм благородных металлов на золоторудном месторождении Покровское (Верхнее Приамурье) // Георесурсы. – 2015. – Т. 1. – № 4 (63). – С. 85-89.
8. Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustavtis M.A., Zhmodik S.M. Gold and silver in a system of sulfide tailings. P.1: Migration in water flow // Journal of Geochemical Exploration. – V. 160. – 2016. – P. 16-30.
9. Yurkevich N.V., Abrosimova N.A., Bortnikova S.B., Karin Y.G., Saeva O.P. Geophysical investigations for evaluation of environmental pollution in a mine tailings area // Tox. & Env. Chem. – V. 99. – I. 9-10. – 2017. – P. 1328-1345.
10. Yurkevich N.V., Saeva O.P., Karin Y.G. Geochemical anomalies in two sulfide-bearing waste disposal areas: Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, and As in contaminated waters and snow, Kemerovo and Chelyabinsk regions, Russia // Tox. & Env. Chem. – V.97. – I.1. – 2015. – P. 1-14.

6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА

DOI.10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-286-289

Формы переноса элементов в газовых потоках от техногенного вещества и водных растворов

Бушмелева Е.П., Волынкин С.С., Козлов А.С., Юркевич Н.В., Бортникова С.Б.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, Россия, E-mail: ipgg@ipgg.sbras.ru

АННОТАЦИЯ: Цель данной работы – изучение химического состава конденсатов, полученных при охлаждении паро-газового потока, возникающего над модельными растворами и водными вытяжками из твердого вещества сульфидных хвостохранилищ, выявление основных закономерностей переноса химических элементов с низкотемпературным паро-газовым потоком. На основании обзора экспериментальных данных, показано, что образцы конденсатов паро-газового потока от модельных растворов, полученных при комнатной температуре, содержат введенные в модельные растворы металлы на уровне мкг/л. Полученные результаты позволяют сделать вывод именно о реализации механизма переноса растворенного вещества в следствии его растворимости в водяном паре и связи между формами переноса из растворов с содержанием подвижных водорастворимых компонентов твердого вещества.

Forms of element migration by low temperature vapor-gas streams from the sulfide tailing materials and aqueous media

Bushmeleva E.P., Volynkin S.S., Kozlov A.C., Yurkevich N.V., Bortnikova S.B.

The Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia, E-mail: volynkin@niic.nsc.ru

ANNOTATION: This work is aimed to study the chemical composition of condensates obtained during cooling of a vapor-gas stream over model solutions and aqueous extracts from solid matter of sulfide tailings. The issue of transfer mechanism of chemical elements with a low-temperature vapor-gas stream is being considered. Based on the experimental data, it was shown that samples of condensates of the vapor-gas stream from model solutions contain metals introduced into the model solutions at the level of $\mu\text{g} / \text{L}$. The results obtained allow us to conclude that the mechanism of transport of solute due to its solubility in water vapor is implemented.

ВВЕДЕНИЕ

Атмосферный транспорт элементов играет огромную роль в глобальных, региональных и локальных процессах миграции и перераспределения элементов. Атмосфера является гораздо более мобильной средой, чем гидросфера и литосфера [1, 2, 3, 4]. Элементы, участвующие в процессах атмосферного переноса, могут присутствовать в форме газов, дисперсных частиц различного размера (Particulate matter или РМх) и сорбированных на них ионах. Стоит отметить, что помимо этих двух основных форм переноса в атмосфере, существует, представляющий большой интерес, низкотемпературный паро-газовый перенос химических элементов, который в литературе практически не обсуждается, но возможность которого была показана ранее, как от твердого вещества, так и от растворов [5].

Если подходить к вопросу о атмосферном переносе химических элементов от растворов, то, основными механизмами транспорта растворенного вещества из водных сред в атмосферу являются [6]:

1. Механический унос капель воды, т.е. капельный унос
 2. Унос растворенных веществ в виде летучих соединений
 3. Унос растворенных веществ в следствии их растворимости в водяном паре
- На текущий момент наиболее изученными механизмами являются первые два и считаются основными. Но изучение третьего механизма, не смотря на гораздо меньшую интенсивность процессов, является не менее актуальным. К сожалению, в литературе этот вопрос практически не освещался в связи с аспектами переноса химических элементов в атмосфере, но получил свое признание и начал активно изучаться в другой области - в связи с началом активного применения паровых машин и внедрения в энергетике пара высоких и сверхвысоких параметров, т.е. в системах с высокими давлениями и температурами. Так, работы научных коллективов, возглавляемых академиком М.А. Стыриковичем, выявили физико-химическую сущность процесса перехода веществ в пар,

полностью идентичного процессу их растворимости в любых других растворителях [7]. При этом истинные паровые растворы образуются как при контакте пара с твердыми веществами, так и при его контакте с водными растворами. Сам переход отдельных веществ из воды в пар характеризуется коэффициентом распределения (коэффициентов выноса вследствие растворимости) $k_p = \Sigma(C_p/C_B)$. Исследования закономерностей растворимости в паре веществ, находящихся в растворенном состоянии в парогенераторной воде, показали явную зависимость от формы в которой находится вещество в водном растворе. Были сформулированы следующие положения [8]:

– наибольшие значения k_p характерны для веществ, находящихся в воде в виде малодиссоциированных соединений;

– наименьшие значения k_p характерны для соединений с трехвалентными ионами, увеличивается для двухвалентных и особенно для одновалентных ионов, т.е. увеличивается с уменьшением степени гидратации ионов.

Таким образом селективность уноса веществ в следствии растворимости в водяном паре зависит от характеристик вещества или его ионов, молекул растворителя, концентрации растворенного вещества, давления и температуры. Но, вышесказанное относится непосредственно к системам с высокими давлениями и температурами. И практически абсолютное большинство научных работ посвящено вопросам растворимости веществ в паре именно при высоких давлениях и температурах. При этом, теоретически, при переходе от систем с высокой температурой и давлением к системам, находящимся при атмосферном давлении и температурах окружающей среды, интенсивность процессов растворения вещества в водяном паре при его контакте с водными растворами и твердым веществом значительно снизится, но будет вносить свой вклад в перенос вещества из твердого вещества и растворов в атмосферу.

Лишь считанное количество работ затрагивает диапазон температур менее 150 °С и атмосферном давлении. Прежде всего, хорошо изученный вопрос растворимости борной кислоты в водяном паре, как твердой, так и ее растворов, при атмосферном давлении и диапазоне температур от 90 °С [9, 10]. А также работы, посвященные уносу солей паром из выпариваемых водных растворов хлоридов и сульфатов натрия, калия, бария, магния, кальция, меди, цинка при атмосферном давлении и температурах 98 °С, 101 °С, 103 °С [6,11]. Стоит особо отметить, что в данных работах отдельно рассматривалась интенсивность процесса уноса

вещества в следствии растворимости в паре в режиме «чистого испарения» и интенсивность процесса уноса вещества совместно в следствии растворимости в паре и каплеуноса в режимах кипения, отличающиеся в 6-10 раз.

При рассмотрении же непосредственно самого атмосферного переноса с паро-газовым потоком при естественных температурах в работах [5] было показано, что низкотемпературные паро-газовые потоки от твердого вещества также содержат определенное количество элементов (породообразующих: Si, Al, Ca, Mg, Na, K и др.; металлов: Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Cr и др.; металлоидов: As, Sb, Se, Bi и др. И на основе расчета химических форм нахождения элементов в растворах и прямой корреляции аква-ионных форм с коэффициентом подвижности было сделано предположение о зависимости переноса металлов от жидкости от степени гидратации $[Me(H_2O)_x]^{n+}$ и закомплексованности $MeSO_4(aq)$, $MeCl(aq)$, $Me(OH)^+$.

Целью данной работы является изучение состава конденсатов, образующихся при охлаждении паро-газового потока, формирующегося над модельными растворами и водными вытяжками из материалов сульфидных хвостохранилищ и выявление основных закономерностей переноса химических элементов с низкотемпературным паро-газовым потоком.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ

Объекты настоящего исследования – материалы сульфидных хвостохранилищ (Урское хвостохранилище, Белоключевское хвостохранилище).

В лабораторных условиях подготавливались водные вытяжки (твердое/вода = 1/10) из материалов хвостохранилищ, измерялись значения рН вытяжек и электропроводность, также определялся. Определение содержания элементов в водных вытяжках и модельных растворах проводилось с применением масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, спектрометр «Agilent 8800»), и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС, спектрометр «iCap 6500 Duo»). Основной анионный состав определялся методом капиллярного электрофореза (КЭФ, система капиллярного электрофореза «Agilent G1600AX»). Конденсаты от модельных растворов и водных вытяжек собирались при комнатной температуре (20°С) на установке, представленной на рисунке 1 - лабораторная установка для отбора конденсата паро-газового потока и ступенчатого фильтрования аэрозольных частиц и капель воды. Также, для сравнения, проводился сбор конденсатов от твердого вещества хвостохранилищ.

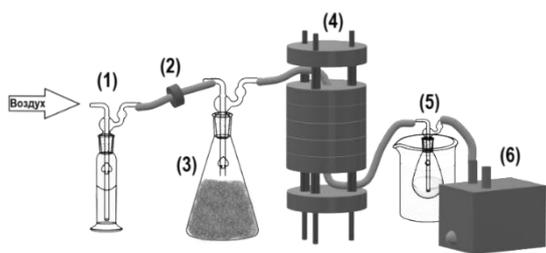


Рис 1.

Данная установка состоит из следующих блоков: 1) Водяной затвор с деионизованной водой; 2) Мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм для исключения загрязнения пробы компонентами воздуха; 3) Водная вытяжка/модельный раствор; 4) Сборный блок для ступенчатого фильтрования аэрозолей и капель воды с мембранными фильтрами (\varnothing пор 0,45 мкм, 0,22 мкм, 0,1 мкм и 0,05 мкм последовательно), материал ABS пластик. Для дополнительного уплотнения используются перфориро-

ванные фторопластовые диски, резиновые уплотнители; 5) Сосуд для сбора конденсата, охлаждаемый до $T=0-2^{\circ}\text{C}$ (контроль по термопаре); 6) Лабораторный насос в режиме откачивания воздуха LABOPORT® MINI PUMP N 86 KN.1

РЕЗУЛЬТАТЫ

На данный момент были получены результаты для экспериментов с модельными растворами, содержащими соли цинка, натрия, калия, кальция, магния и других элементов. Методами ИСП-МС и ИСП-АЭС определены содержания элементов в полученных конденсатах и исходных растворах. Также, для сравнения, были получены конденсаты от твердого вещества хвостохранилища и определено содержание элементов. В таблице 1 приведены результаты для модельных растворов цинка и их сравнение с литературными данными, и результатом для конденсата от твердого вещества.

Таблица 1. Средние содержания элементов в КУрПир

| С (Zn), | Контрольный опыт | ZnSO ₄ (р-р) | Zn(NO ₃) ₂ (р-р) | Zn(NO ₃) ₂ (р-р) | ZnSO ₄ (р-р), 98 °С, литературные данные | Твердое вещество Урского хвостохранилища |
|-----------------------------------|------------------|-------------------------|---|---|---|--|
| Модельный раствор, мг/л | - | 47±5 | 48±5 | 30000±3000 | 24000 | 2300±500 (твердое вещество) |
| Конденсат, мкг/л | <0.05 | 2.0±0.3 | 0.5±0.1 | 75±10 | 700 | 54±8 |
| k_p , коэффициент распределения | - | 4,3E-05 | 2,3E-05 | 2,5E-06 | 2,9E-05 | 2,3E-05 |

Исходя из полученных результатов для модельных растворов цинка и их сравнения с литературными данными (эксперимент при температуре 98°C), можно сделать вывод о том, что при уменьшении температуры от минимальных температур, приведенных в литературе, до комнатной температуры наблюдается снижение интенсивности переноса цинка от растворов и снижение значения коэффициента распределения. Сравнение результатов, полученных для различных солей цинка подтверждает влияние анионного состава и ближнего окружения катиона на перенос цинка с парами воды. Полученные результаты позволяют сделать вывод о реализации механизма переноса растворенного вещества в следствии его растворимости в водяном паре и связи между формами переноса из растворов с содержанием подвижных водорастворимых компонентов в твердом веществе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований: Предложена методология отбора проб конденсатов паро-газового потока в лабораторных условиях при помощи лабораторной установки и предложены методические рекомендации по определению состава конденсатов методами ИСП-МС, ИСП-АЭС, КЭФ. Проведены эксперименты по сбору конденсатов от модельных растворов цинка и показано наличие переноса цинка и ряда других элементов с низкотемпературным паро-газовым потоком.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-05-00126.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Church T. M. et al. The long-range atmospheric transport of trace elements A critical evaluation // The long-range atmospheric transport of natural and contaminant substances. – Springer, Dordrecht, 1990. – С. 37-58.

2. Csavina J. et al. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations // *Science of the Total Environment*. – 2012. – Т. 433. – С. 58-73.
3. Rasmussen P.E. Long-range atmospheric transport of trace metals: the need for geoscience perspectives // *Environmental geology*. – 1998. – Т. 33. – №. 2-3. – С. 96-108.
4. Seinfeld J. H., Pandis S. N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. – John Wiley & Sons, 2016.
5. Bortnikova S. et al. Mechanisms of low-temperature vapor-gas streams formation from sulfide mine waste // *Science of the Total Environment*. – 2019. – Т. 647. – С. 411-419.
6. Базанов А.В., Блиничев В. Н. Унос ионов выпариваемых веществ с парами выпарных установок // *Известия высших учебных заведений..* - 2005. - Т. 48 - С. 104 - 107.
7. Рассохин Н. Парогенераторные установки атомных электростанций. - Москва: Энергоатомиздат, 1987.
8. Стырикович М.А. О загрязнении пара кипящих реакторов вследствие растворения в нем примесей воды // *Атомная энергия* – 1963. – Т.15
9. Nemodruk A.A., and Karalova Z.K. 1964 *Analytical Chemistry of the Boron* // Moscow
10. Morozov A.V. et al. Experimental study of solubility of boric acid in steam at boiling // *Journal of Physics Conference Series*. – 2018.
11. Базанов А.В. Унос растворенного вещества из выпариваемых установок вторичными парами выпарных установок. // Автореферат дис. кандидата технических наук : 05.17.08 / Иван. гос. хим.-технол. ун-т

Моделирование формирования азотных терм

Павлов С.Х.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия, E-mail: spavlov@crust.irk.ru

Чудненко К.В.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия, E-mail: chud@igc.irk.ru

АННОТАЦИЯ: Проведено количественное исследование физико-химических взаимодействий в системе «вода – кристаллическая порода» в условиях формирования азотных терм. На примере образца стандартного гранита, содержащего средние концентрации анионогенных элементов и образца порфирита, в котором все эти элементы реально определены, прослежено формирование состава модельных растворов по степени протекания гидрогеохимического процесса. Установлено, что присутствие компонентов в растворе и их количество определяются составом исходной породы и составом формирующихся твердых фаз. Показано, что именно неоднородность химического состава вмещающих пород в конкретных термодинамических условиях и на определенном этапе протекания физико-химического процесса обуславливает разнообразие химического состава термальных вод.

Modeling of the nitrogen rich hot springs formation

Pavlov S.Kh.

Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk, Russia, E-mail: spavlov@crust.irk.ru

Chudnenko K.V.

A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia, E-mail: chud@igc.irk.ru

ABSTRACT: A quantitative study of the physicochemical interactions in the “water – crystalline rock” system under the formation of nitrogen rich hot springs has been carried out. Using the example of a standard granite sample containing average concentrations of anionic elements and a porphyrite sample in which all these elements are actually determined, the formation of the composition of model solutions by the degree of the hydrogeochemical process is traced. It was established that the amount of cations in the solution is determined by the composition of the initial rock and the composition of the formed solid phases. It is shown that it is precisely the heterogeneity of the chemical composition of the host rocks under specific thermodynamic conditions and at a certain stage of the physicochemical process that determines the diversity of the chemical composition of thermal waters.

ВВЕДЕНИЕ

Азотные термы, которые в отличие от метановых и углекислых, традиционно считаются несложными и получили название акротермы, оказались далеко не простыми. Им уделяют пристальное внимание многие исследователи, как в нашей стране, так и за рубежом. Несмотря на широкое применение современных методов исследований и заметные достижения в этой области, многие вопросы, связанные с происхождением ионно-солевого, микрокомпонентного, изотопного и газового состава азотных термальных вод остаются остро дискуссионными и активно обсуждаются.

Формированию азотных терм в зарубежной печати ежегодно посвящаются многие десятки публикаций. Среди работ, опубликованных в последнее время отечественными исследователями, обращает внимание представительный ряд статей, в которых раскрываются различные стороны жизни гидротерм в Тихоокеанском поясе азотных термальных вод (Б.С. Архипов, В.В. Кулаков, Г.А. Челноков, О.В. Чудаев и др.) и в одной из крупнейших в мире провинций азотных терм – Байкальской рифтовой зоне

(Л.В. Замана, Л.М. Плюснин, С.Л. Шварцев и др.). Наиболее важными результатами, полученными при изучении этих структур, являются установление в Тихоокеанском поясе азотных термальных вод зонального строения гидрогеохимического разреза и выявление экзотического $\text{HCO}_3\text{-F-Na}$ химического типа терм в Байкальской рифтовой зоне.

Существуют два принципиально разных подхода к объяснению формирования состава азотных терм. В одном из них состав современных гидротерм объясняется результатом взаимодействия воды с породами, в другом – для объяснения происхождения ряда компонентов привлекаются глубинные, вплоть до мантийных, восходящие потоки флюидов (И.С. Ломоносов, В.Г. Ткачук и др.). В свою очередь, сторонники первого направления далеко не едины в объяснении результатов взаимодействия воды с породой. Ряд исследователей формирование состава азотных терм тесно увязывают с составом водовмещающих пород (Е.А. Басков, Г.И. Климов, С.Н. Крайнов, Е.В. Посохов, Б.Н. Рыженко, С.Н. Судариков, В.М. Швец и др.). В то же время выделяется группа (Л.В. Замана,

А.М. Плюснин, С.Л. Шварцев и др.), представители которой считают, что накопление, так называемых «избыточных», по отношению к средним содержаниям в породе, компонентов в растворе происходит за счет гидрогеохимических процессов в системе «вода–порода». В данной работе предпринята попытка проследить процесс формирования состава азотных терм с помощью количественного изучения физико-химических взаимодействий в системе «вода– кристаллическая порода».

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование проведено методом минимизации термодинамических потенциалов с помощью программного комплекса «Селектор» (И.К. Карпов, К.В. Чудненко) в рамках системы Al–Ar–C–Ca–Cl–Mn–F–Fe–K–Mg–Na–P–S–Si–Ti–H–O. В модели представлены практически все возможные в реальных условиях компоненты водного раствора, газы и твердые фазы, обеспеченные достаточно надежными термодинамическими данными. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в программный комплекс «Селектор» баз термодинамических данных.

Исследовались физико-химические процессы взаимодействия воды со стандартным образцом гранита [2], содержащим кларковые концентрации аниогенных (С, Cl, F, S) элементов [3] и с образцом из дайковых образований регионального распространения в гранитном массиве, представленным альбитизированным плагиоклазовым порфиритом, в котором все эти элементы реально определены [4]. Содержание С, S и F в порфирите соответственно в 3, 4 и 7 раз выше, чем в граните, и лишь концентрация Cl в порфирите чуть ниже его значения в граните.

Моделирование выполнено в системе закрытой к атмосфере в условиях близких к формированию азотных терм [1] при температуре 100°C и давлении 250 бар. Степень протекания гидрогеохимического процесса задавалась путем изменения величины отношения порода/вода (Т/Ж). В процессе моделирования масса воды, равная 1 кг, была постоянной, а количество породы взаимодействующей с водой последовательно увеличивалось с шагом изменения показателя степени взаимодействия равным 0.1 от 10^{-6} до 10^0 .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате взаимодействия воды, как с гранитом, так и с порфиритом по мере увеличения степени взаимодействия происходит направленное изменение состава и состояний формирующихся растворов. Растет их минерализация, повышается щелочность, увеличиваются вос-

становительные свойства (рис. 1). Однако интенсивность изменения этих характеристик в разных растворах отличается и в определенных интервалах взаимодействия достаточно сильно. На начальных этапах взаимодействия растворы близки по величине минерализации, но в растворе гранита количество растворенных веществ чуть выше, и он обладает существенно меньшими восстановительными свойствами и более высокой кислотностью. С увеличением степени взаимодействия отмечается некоторая флуктуация этих характеристик и затем происходит выход на лидирующие позиции раствора порфирита по величине минерализации, а раствора гранита по интенсивности восстановительных свойств и повышенной щелочности (рис. 1). Значительное преобладание минерализации раствора порфирита над раствором гранита в представительном интервале взаимодействий достигает почти трехкратного превышения. На завершающих этапах взаимодействий характеристики обоих растворов выравниваются на уровне: минерализация – 2.3 г/кг H_2O ; pH = 8.71; Eh = –423 мВ.

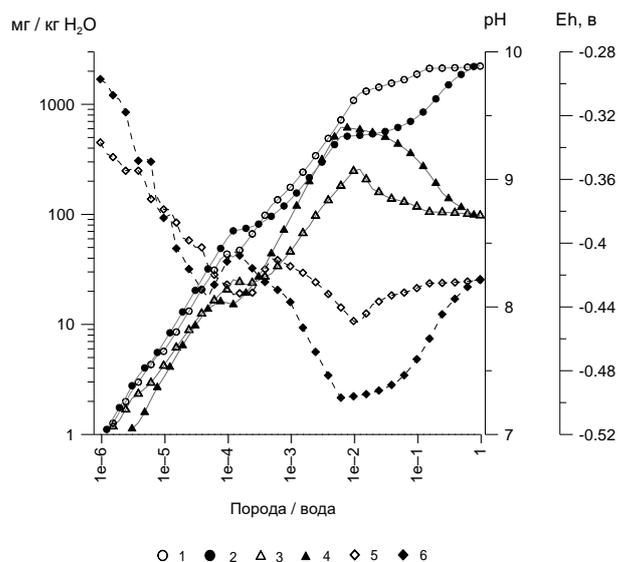


Рис. 1. Изменение основных гидрохимических характеристик растворов порфирита и гранита. Минерализация: 1 – порфирит; 2 – гранит. pH: 3 – порфирит; 4 – гранит. Eh: 5 – порфирит; 6 – гранит

Все выраженные отклонения характеристик растворов от направленного поступательного их развития, вплоть до инверсии, строго согласованы между собой и обусловлены появлением и развитием или исчезновением вторичных минеральных образований. Оба раствора имеют натриевый состав, поскольку его геохимическим барьером является альбит, который формируется в данных системах при достаточно высокой степени взаимодействия, в то время как развитие других катионов, особенно щелочных земель, их геохимическими барьерами

остановлено или заторможено на низких уровнях концентраций. Анионный состав модельных растворов, в отличие от катионного, имеет значительные отличия. На начальных этапах взаимодействия в обоих растворах лидируют гидроксильные и гидросиликатные ионы, но в растворе порфирита при этом присутствует еще и гидрокарбонатный ион, содержание которого несколько выше гидросиликатного. Он, разделяя первенство между гидроксильным и гидросиликатными ионами, при достижении минерализации раствора более 40 мг/кг H_2O , становится ведущим и остается таковым до момента появления среди вторичных минералов кальцита, после чего его концентрация начинает уменьшаться. В растворе гранита ведущим все это время является гидросиликатный ион, содержание которого начинает уменьшаться с появлением в твердой фазе альбита. Тем не менее, он продолжает оставаться главным анионом и уступает первенство фторидному, гидрокарбонатному и сульфатному ионам одновременно, лишь на завершающих этапах взаимодействия при величине минерализации раствора, приближающейся к 1000 мг/кг H_2O .

В обоих растворах ход изменения гидроксильных ионов копирует поведение гидросиликатных ионов, но на низком уровне концентраций. В значительных и близких по величине количествах в них содержится кремнекислота в недиссоциированной форме. Следующим по величине анионом в растворе порфирита является фтор. Количество фторапатита, формирующегося почти на всем протяжении взаимодействия, незначительно понижает содержание фтора в растворе, но не изменяет ход его равномерного поступательного накопления. Уменьшение содержания фтора в растворе происходит только на границе появления во вторичных минеральных образованиях флюорита. При величине минерализации раствора порфирита, приближающейся к 250 мг/кг H_2O , содержание сульфатных ионов достигает концентрации фтора, и этот паритет сохраняется до момента начала прекращения поступления фтора в раствор, после чего раствор приобретает сульфатно-гидрокарбонатный, а затем и сульфатный состав.

Поведение гидрокарбонатных, сульфатных и фторидных ионов в обоих растворах имеет похожий характер, но в растворе гранита их содержание в значительном интервале взаимодействий многократно и даже более чем на порядок ниже количества в растворе порфирита. В обоих растворах присутствует незначительное, до 1-7 мг/кг H_2O , содержание гидросульфидных ионов, однако в растворах гранита их содержится больше, и значимые концентрации

появляются на более ранних этапах взаимодействия. Ионы хлора не имеют геохимических барьеров, ведут себя в обоих растворах одинаково и содержание их очень близкое.

ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенного моделирования показывают, что направленность и активность развития растворов однозначно определяются присутствием и количеством аниогенных элементов в исходной породе. Ранее [7] было показано, что отсутствие в исходной породе аниогенных элементов, приводит к прекращению развития раствора при незначительной величине его минерализации и формированию состава, который не свойственен природным растворам. Накопление в растворах гранита и порфирита гидрокарбонатных, сульфатных, фторидных и хлоридных ионов в значительных интервалах взаимодействий происходит по зависимостям близким к линейным, положение которых на графиках развития компонентов растворов в зависимости от степени взаимодействия воды с породой определяется концентрацией формирующих их элементов в исходной породе. Раствор гранита, содержащего кларковые концентрации аниогенных элементов, минерализация которого соответствует минерализации природных азотных терм, имеет гидросиликатный натриевый состав. Эти расчеты подтверждаются результатами исследований природных азотных терм в представительном ряде работ различных авторов, которые обобщены в [5].

Сопоставление состава модельных растворов с составом природных азотных терм, распространенных в различных регионах мира, показало, что минерализация и состав модельного раствора порфирита соответствуют характеристикам природных гидротерм с высоким содержанием фтора, которые в работе [6] выделены в кульдурский тип. Варианты расчетов модельного раствора, минерализация которых близка минерализации природных терм, конечно, не по всем компонентам состава находят полное соответствие. Тем не менее, почти все компоненты состава модельного раствора системы «вода–порфирит» нашли свои аналоги в природных термах, иногда далеко не при той же величине минерализации. Однако и состав пород, вмещающих конкретные термы, имея определенное сходство по концентрации углерода и особенно фтора, явно отличается содержанием серы и хлора от модельного образца. Тем не менее, общее направление развития гидрогеохимического процесса в системе «вода–порфирит» и в природных термах кульдурского типа практически идентично.

Различия состава модельных растворов и природных терм обусловлены, прежде всего, разным составом модельных образцов и пород, вмещающих природные термы. Большое значение имеют различия давления и температуры на глубине их формирования и на разных этапах движения к местам разгрузки, динамичность природных растворов под действием метеогенных факторов, повышающих уровень их метастабильного состояния, условия отбора проб и время проведения их анализа и т.д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поведение основных ионов, как в растворе гранита, так и в растворе порфирита, имеет сходный характер, но значительно отличается в количественном выражении. Содержание анионов в растворах распределяется в соответствии с количеством формирующих их аниогенных элементов в составе исходной породы. На этапе проявления геохимических барьеров, ограничивающих развитие анионов, дальнейшее их поведение идентично в обоих растворах. Накопление в растворе больших концентраций анионов, которые формируются элементами, присутствующими в исходной породе на уровне средних (кларковых) содержаний, возможно, но лишь при высокой величине минерализации, редко встречающейся в азотных термах. В породах с кларковыми содержаниями аниогенных летучих формируются термы гидросиликатного натриевого состава, распространение которых установлено в природе при соответствующем методическом подходе. Весьма вероятно, что гидротермы гидросиликатного натриевого состава имеют более широкое распространение, чем это известно на сегодняшний день.

Результаты проведенного моделирования подтверждаются данными многочисленных геологических и геохимических исследований, выполненных на региональном и локальном уровнях. Установлено, что распространение аниогенных элементов в кристаллических породах, в том числе и в гранитах, как в плане, так и в разрезе, имеет высокую степень неоднородности. Таким образом, проведенное исследование однозначно свидетельствует о том, что именно неоднородность химического состава вмещающих пород в конкретных термодинамических условиях и на определенном этапе протекания физико-химического процесса обуславливает разнообразие химического состава термальных вод. Ярким подтверждением этого вывода является распространение азотных терм на площади Байкальской рифтовой зоны, где повышенные концентрации аниогенных элементов отмечаются именно в зонах вторичной

минерализации, которые в свою очередь четко контролируются разломами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. – М.: Недра, 1968. – 198 с.
2. Богатиков О.А., Косарева Л.В., Шарков Е.В. Средние химические составы магматических горных пород: Справочник. – М.: Недра, 1987. – 152 с.
3. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555–571.
4. Козлова П.С., Рыбалова Э.К. Геологическое положение и особенности петрографического и химического составов верхнепалеозойских интрузивных комплексов среднего течения р. Ангрен (Средняя Азия) // Геология и геохимия гранитных пород. – М.: Наука, 1965. – С. 82–143.
5. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. Изд. второе, дополненное. Отв. ред. академик Н.П. Лаверов. – М.: Центр-ЛитНефтегаз, 2012. – 672 с.
6. Ломоносов И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. ред. В.Г. Ткачук. – Новосибирск: Наука, 1974. – 166 с.
7. Павлов С.Х., Чудненко К.В. Формирование азотных терм: моделирование физико-химических взаимодействий в системе «вода–гранит» / Геохимия. – 2013. – № 12. – С. 1090–1104.

Влияние фазовых переходов вода–лед на устойчивость алюмосиликатов

Савенко А.В., Савенко В.С.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

АННОТАЦИЯ: Экспериментально изучена устойчивость основных породообразующих минералов в условиях периодических фазовых переходов вода–лед. Показано, что при избытке воды замораживание приводит к снижению выщелачивания натрия, калия, магния, кальция и кремния, которое в наибольшей степени проявляется при максимальной доле неизменной твердой фазы, тогда как с течением времени этот эффект становится менее значимым.

The effect of water–ice phase changes on the stability of aluminosilicates

Savenko A.V., Savenko V.S.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

ABSTRACT: Stability of the major rock-forming minerals under the conditions of periodic water–ice phase changes was experimentally studied. It was shown that at the water excess, freezing leads to decrease in the leaching of sodium, potassium, magnesium, calcium, and silicon, which is most pronounced at the maximum quantity of unchanged solid phase, while over time this effect becomes less significant.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из характерных черт гидрохимии Арктики служат достаточно высокие значения модуля стока растворенных веществ [4] на фоне пониженных скоростей биологических и химических процессов, что связывается со вскрытием газовой-жидких включений в минералах и увеличением степени дисперсности (удельной поверхности) пород в результате кристаллизационного давления замерзшей воды [2–4, 6]. При этом остается неясным, оказывает ли само по себе контактное замерзание воды и последующее таяние льда какое-либо воздействие на свойства минералов. В настоящей работе приведены некоторые результаты экспериментального изучения влияния фазовых переходов вода–лед на мобилизацию химических элементов из основных породообразующих минералов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Опыты состояли из двух серий, существенно различавшихся по продолжительности. Первая, короткая серия включала всего 34 цикла замораживания–оттаивания суспензий минералов (роговой обманки, микроклина, альбита, лабрадора и мусковита) в дистиллированной воде. Образцы, химический состав которых приведен в табл. 1, измельчали до размера зерен 0.25–0.5 мм и смешивали с водой в массовом соотношении 1 : 10. Со всеми минералами было выполнено по 2 параллельных опыта. Один через каждые 12 часов переносили из помещения с температурой $22\pm 1^\circ\text{C}$ в морозильную камеру с температурой -18°C и обратно, а другой (кон-

трольный) все время находился при $22\pm 1^\circ\text{C}$. В конце экспериментов пробы отфильтровывали через мембранный фильтр 0.22 мкм, и в фильтрате определяли концентрации натрия, калия, магния и кальция методом капиллярного электрофореза [1], а также кремния колориметрическим методом с молибдатом аммония [5]. Во второй серии экспериментов, продолжавшейся 3 года, использовали мономинеральные фракции роговой обманки, микроклина, ортоклаза, альбита, лабрадора, биотита, флогопита, мусковита, каолинита и монтмориллонита (табл. 1). Образцы измельчали до состояния «пудры», чтобы вскрыть основное количество газовой-жидких включений, и они в одинаковом количестве присутствовали бы в контрольных опытах и опытах с замораживанием и оттаиванием, а также чтобы минимизировать эффекты кристаллизации льда в трещинно-поровом пространстве. По 6 г минералов помещали в полипропиленовые флаконы и заливали 30 мл дистиллированной воды (массовое отношение твердой и жидкой фаз 1 : 5). Один флакон (контроль) постоянно находился при температуре $22\pm 1^\circ\text{C}$, а другой в течение всего времени экспозиции подвергался переменным циклам замораживания–оттаивания (-18°C и $22\pm 1^\circ\text{C}$) продолжительностью по 2–3 дня. Всего было проведено немногим более 200 циклов. Поскольку при продолжительных экспериментах мог быть достигнут предел растворимости в отношении катионов основного солевого состава, в качестве показателя степени разрушения исходных алюмосиликатов было выбрано содержание кремния в вытяжке 5% NaOH, тради-

ционно применяющееся для этих целей во многих работах. После завершения экспериментов минералы отмывали от водорастворимых солей дистиллированной водой, высушивали при 105°C и растирали до однородного состояния в агатовой ступке. Затем к 2 г высушенных образцов добавляли по 20 мл 5% раствора NaOH, 2.5 часа перемешивали на шейкере и 4 дня вы-

держивали без перемешивания. После отстаивания растворы фильтровали через мембранный фильтр 0.22 мкм, фильтрат разбавляли в 50 раз (для монтмориллонита – в 500 раз), нейтрализовывали добавлением соответствующих аликвот HCl и определяли в нем содержание растворенного кремния колориметрическим методом с молибдатом аммония [5].

Таблица 1. Химический состав использованных образцов алюмосиликатов, мас. %

| Компонент | Роговая обманка | Микроклин | Ортоклаз | Альбит | Лабрадор | Биотит | Флогопит | Мусковит | Каолинит | Монтмориллонит |
|--------------------------------|-----------------|-----------|----------|--------|----------|--------|----------|----------|----------|----------------|
| SiO ₂ | 37.63 | 68.11 | 59.48 | 67.93 | 51.61 | 36.37 | 37.88 | 58.26 | 50.16 | 57.54 |
| TiO ₂ | 1.87 | <0.01 | 0.04 | <0.01 | 1.23 | 1.54 | 0.65 | 0.69 | 1.22 | 0.33 |
| Al ₂ O ₃ | 13.86 | 16.55 | 20.23 | 18.97 | 23.32 | 19.01 | 13.58 | 17.39 | 34.29 | 14.39 |
| Fe ₂ O ₃ | 19.57 | 0.12 | 0.59 | 0.22 | 5.85 | 21.06 | 7.31 | 6.01 | 0.35 | 2.53 |
| MnO | 0.16 | <0.01 | 0.03 | <0.01 | 0.06 | 0.45 | 0.07 | 0.03 | 0.01 | 0.04 |
| MgO | 11.93 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 1.36 | 8.03 | 23.88 | 1.91 | 0.04 | 2.89 |
| CaO | 10.68 | 0.26 | 0.19 | 0.06 | 9.59 | 0.05 | 0.83 | 0.73 | 0.07 | 0.37 |
| Na ₂ O | 2.12 | 2.86 | 4.34 | 11.28 | 4.26 | 0.21 | 0.39 | 0.18 | 0.02 | 2.35 |
| K ₂ O | 0.36 | 10.66 | 12.09 | 0.24 | 0.84 | 9.34 | 9.59 | 7.42 | 0.35 | 0.86 |
| P ₂ O ₅ | 0.02 | 0.05 | 0.17 | <0.01 | 0.29 | 0.01 | 0.07 | 0.15 | 0.09 | 0.02 |
| п.п.п. | 1.34 | 0.49 | 3.00 | 0.34 | 0.96 | 3.31 | 4.29 | 7.18 | 13.02 | 18.02 |
| Сумма | 99.54 | 99.11 | 100.18 | 99.05 | 99.37 | 99.37 | 98.53 | 99.95 | 99.61 | 99.34 |

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным короткой серии экспериментов, циклы замораживания–оттаивания снижают интенсивность перехода в раствор натрия, калия, магния, кальция и кремния (табл. 2). При этом ряды подвижности элементов, соответствующей отношению их концентраций в сухом остатке воды и исходном минерале, в опытах с замораживанием и без него совпадают:

K > Ca > Na > Mg > Si – роговая обманка;
Mg > Ca > Na > K > Si – микроклин;
Ca > Mg > K > Na > Si – альбит;
Mg > Ca > K > Na > Si – лабрадор;
Na > K ≈ Ca > Mg > Si – мусковит.

Периодические фазовые переходы вода–лед в равной степени замедляют выделение в раствор всех изученных элементов (рис. 1), что приводит к тесной корреляционной связи между их концентрациями в опытах с замораживанием–оттаиванием ($C_{(1)}$, мг/л) и при постоянной комнатной температуре ($C_{(2)}$, мг/л):

$$C_{(1)} = 0.48C_{(2)}, \quad r = 0.98.$$

Поскольку длительность нахождения суспензий в замороженном и размороженном состояниях была примерно одинаковой, вышеприведенное соотношение можно интерпретировать как прерывание процесса выщелачивания во время замораживания.

Таблица 2. Выщелачивание натрия, калия, магния, кальция и кремния из алюмосиликатов после 34 циклов замораживания–оттаивания (1) и в контрольных опытах при комнатной температуре (2)

| Минерал | Опыт | Концентрация в растворе, мг/л | | | | |
|-----------------|-----------|-------------------------------|--------|-------|--------|-------|
| | | Na | K | Mg | Ca | Si |
| Роговая обманка | (1) | 1.01 | 0.91 | 0.60 | 8.41 | 0.31 |
| | (2) | 2.71 | 3.63 | 1.60 | 20.37 | 1.44 |
| | (1) – (2) | -1.70 | -2.72 | -1.00 | -11.96 | -1.13 |
| Микроклин | (1) | 0.52 | 1.24 | 0.15 | 4.89 | 0.03 |
| | (2) | 1.44 | 3.06 | 0.86 | 13.99 | 0.94 |
| | (1) – (2) | -0.92 | -1.82 | -0.71 | -9.10 | -0.91 |
| Альбит | (1) | 0.92 | 0.37 | 0.28 | 2.50 | 0.01 |
| | (2) | 1.45 | 0.57 | 0.22 | 4.67 | 0.85 |
| | (1) – (2) | -0.53 | -0.20 | 0.06 | -2.17 | -0.84 |
| Лабрадор | (1) | 0.82 | 0.71 | 4.07 | 14.67 | 0.97 |
| | (2) | 1.05 | 1.22 | 11.20 | 34.98 | 2.78 |
| | (1) – (2) | -0.23 | -0.51 | -7.13 | -20.31 | -1.81 |
| Мусковит | (1) | 4.19 | 26.30 | 0.23 | 2.13 | 2.09 |
| | (2) | 9.27 | 48.37 | 0.73 | 4.33 | 8.26 |
| | (1) – (2) | -5.08 | -22.07 | -0.50 | -2.20 | -6.17 |

Таблица 3. Концентрация кремния в вытяжках 5% NaOH из алюмосиликатов после >200 циклов замораживания–оттаивания (1) и в контрольных опытах при комнатной температуре (2)

| Минерал | Концентрация кремния, мг/л | | Разность (1) – (2) | |
|-----------------|----------------------------|-------|--------------------|-------|
| | (1) | (2) | мг/л | % |
| Роговая обманка | 12.0 | 13.6 | -1.6 | -11.8 |
| Микроклин | 13.4 | 13.7 | -0.3 | -2.2 |
| Ортоклаз | 32.3 | 32.7 | -0.4 | -1.2 |
| Альбит | 16.7 | 17.6 | -0.9 | -5.1 |
| Лабрадор | 21.7 | 27.1 | -5.4 | -19.9 |
| Биотит | 76.6 | 79.7 | -3.1 | -3.9 |
| Флогопит | 12.4 | 13.5 | -1.1 | -8.1 |
| Мусковит | 118.3 | 121.4 | -3.1 | -2.6 |
| Каолинит | 22.2 | 23.0 | -0.8 | -3.5 |
| Монтмориллонит | 5846 | 6042 | -196 | -3.2 |

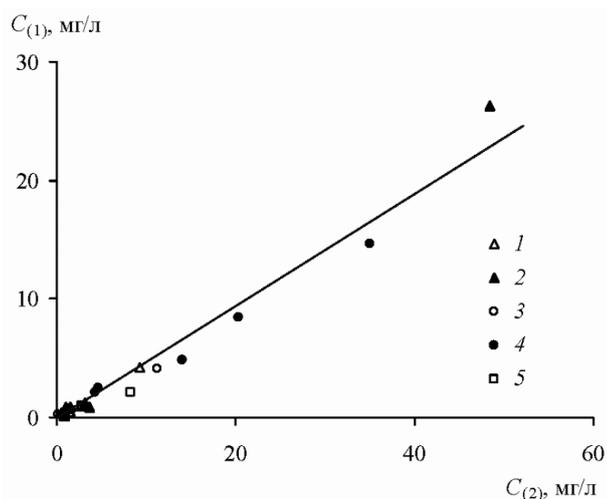


Рис. 1. Зависимость между выделением в раствор основных петрогенных элементов в опытах с замораживанием–оттаиванием ($C_{(1)}$, мг/л) и при постоянной комнатной температуре ($C_{(2)}$, мг/л)
1 – Na, 2 – K, 3 – Mg, 4 – Ca, 5 – Si

Результаты второй серии экспериментов показывают, что щелочные вытяжки из минералов, подвергавшихся в течение трех лет замораживанию и оттаиванию, содержат меньше кремния, чем при постоянном нахождении образцов в комнатных условиях (табл. 3). Однако, несмотря на большой диапазон концентраций кремния в вытяжках из разных минералов, относительные различия его содержания в опытах с фазовыми переходами вода–лед и контрольных опытах для всех минералов невелики и находятся в диапазоне 1–20%. Это в совокупности с описанными выше данными краткосрочных экспериментов позволяет сделать вывод, что замораживание водных суспензий не способствует разрушению алюмосиликатов, а, напротив, ингибирует процесс выщелачивания за счет сокращения времени нахождения воды в жидком состоянии. Наиболее сильно это проявляется на начальных стадиях выщелачивания при максимальной доле неизменной твердой

фазы, тогда как с течением времени эффект ингибирования уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты по изучению влияния фазовых переходов вода–лед на устойчивость алюмосиликатов показали, что замораживание приводит к снижению интенсивности выщелачивания натрия, калия, магния, кальция и кремния, особенно на начальных стадиях процесса, когда еще не произошло существенных изменений химического состава исходных минералов. Следует отметить, что наши эксперименты проводились при значительном избытке воды в суспензиях. При ее недостатке влияние замораживания на процесс выщелачивания может быть иным.

Изучение устойчивости основных породообразующих минералов в условиях периодических фазовых переходов вода–лед выполнено при поддержке РФФИ (грант 18–05–60219).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ». – СПб.: Изд-во «Веда», 2006. – 212 с.
2. Конищев В.Н. Лёссовые породы: новые возможности изучения их генезиса // Инженерная геология. – 2015. – № 5. – С. 22–36.
3. Конищев В.Н., Лебедева-Вербя М.П., Рогов В.В., Сталина Е.Е. Криогенез современных и позднплейстоценовых отложений Алтая и перигляциальных областей Европы. – М.: ГЕОС, 2005. – 133 с.
4. Конищев В.Н., Рогов В.В. Влияние криогенеза на сток растворенного вещества реками в криолитозоне // Криосфера Земли. – 2006. – Т. 10. – № 4. – С. 3–8.
5. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1971. – 375 с.
6. Рогов В.В. Роль газовой-жидких включений в механизме криогенного разрушения кварца // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. – 1987. – № 3. – С. 81–85.

Экспериментальное изучение распределения фтора между морской водой и донными отложениями океана

Савенко А.В., Савенко В.С.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru*

АННОТАЦИЯ: Экспериментально изучено поведение фтора при взаимодействии нормальной морской воды с основными типами донных отложений океана: вулканическим тейфрогенным илом, известковым илом, красной глубоководной глиной, кремнистым илом и терригенной глиной. Показано, что для всех образцов наблюдается поглощение растворенного фтора, возрастающее по мере увеличения содержания твердой фазы. Получена изотерма сорбции фтора на красной глубоководной глине, из анализа которой следует, что при массовом отношении твердая фаза : морская вода 1 : 20 «равновесная» концентрация фтора меньше природной (1.3 мг/л) и составляет ~1.0 мг/л. Результаты экспериментов свидетельствуют о неравновесном состоянии системы «морская вода – донные отложения» в отношении фтора.

Experimental study of fluorine distribution between seawater and ocean bottom sediments

Savenko A.V., Savenko V.S.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

ABSTRACT: Behavior of fluorine during the interaction of standard seawater with the main types of ocean bottom sediments (volcanic tephrogenic silt, calcareous silt, red deep-sea clay, siliceous silt, and terrigenous clay) was experimentally studied. It was shown that for all samples the uptake of dissolved fluorine is observed, which increases with increase in content of solid phase. The isotherm of fluorine sorption on red deep-sea clay was obtained, from analysis of which it follows that at the mass ratio solid phase : seawater 1 : 20 “equilibrium” fluorine concentration is less than natural (1.3 mg/l) and amounts to ~1.0 mg/l. The experimental results indicate a nonequilibrium state of the system “seawater – bottom sediments” in relation to fluorine.

ВВЕДЕНИЕ

Мировой океан представляет собой сложную, разделенную на многие составные части (подсистемы) систему, в которой одновременно, но в зависимости от мест локализации по-разному реализуются как равновесные, так и неравновесные состояния. Обобщенной физико-химической модели Мирового океана до сих пор не существует, что во многом обусловлено недостаточностью информации, описывающей равновесно-неравновесные состояния различных компонентов в его подсистемах. Целью настоящей работы являлась количественная характеристика распределения фтора между морской водой и основными типами донных отложений океана.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В экспериментах использовали 5 стандартных образцов донных отложений океана [1]: вулканический тейфрогенный ил (СДО-2), известковый ил (СДО-3), красную глубоководную глину (СДО-9), кремнистый ил (СДО-8) и терригенную глину (СДО-1), а также искусственную морскую воду с соленостью 35‰ и концентрацией фтора 1.36 мг/л, приготовленную согласно [2]. Для каждого образца было проведено по 3 опыта с содержанием твердой фазы 10, 20 и 50 г/л. Навески образцов (0.5, 1.0 или 2.5 г) заливали 50 мл морской воды и помещали в

полипропиленовые пробирки, которые в течение 3 мес. перемешивали на шейкере по 6–8 ч. в сутки. Достижение равновесия фиксировали по прекращению изменения величины рН, наступившему примерно через неделю.

Для определения параметров изотермы сорбции фтора был использован образец красной глубоководной глины из Тихого океана, любезно предоставленный Г.Н. Батуриным. Концентрация фтора в морской воде, приготовленной по рецепту [2], изменялась от 0.41 до 7.62 мг/л, что исключало возможность образования флюорита CaF_2 [3]. Содержание твердой фазы было равным 20 г/л. Продолжительность экспериментов составила 2 недели при ежедневном перемешивании на шейкере по 6–8 ч., при этом постоянные значения рН установились в течение нескольких суток.

В конце экспериментов суспензии несколько дней выдерживали без перемешивания, после чего растворы отфильтровывали через мембранный фильтр 0.22 мкм. В фильтрате определяли величину рН и концентрацию фтора методом прямой ионометрии с фторидным ионоселективным электродом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов, представленные в табл. 1, показывают, что все типы океанских

донных отложений при взаимодействии с морской водой поглощают растворенный фтор, причем эффективность поглощения возрастает с увеличением соотношения масс осадка и морской воды (m). Как видно на рис. 1, наименьшей способностью к поглощению фтора обладает вулканический тефрогенный ил, для которого уже при $m = 20$ г/л достигается постоянная концентрация фторидов, неизменная при дальнейшем увеличении содержания твердой фазы. Несколько больше поглощают фтор известковый, кремнистый илы и красная глу-

боководная глина, различия между которыми проявляются только при выполаживании зависимости концентрации фтора в морской воде от величины m , когда последняя превышает 20 г/л. Максимальная иммобилизация фтора и наименее выраженная нелинейность зависимости его равновесной концентрации от соотношения масс осадка и морской воды характерны для терригенной глины: при $m = 50$ г/л снижение концентрации растворенного фтора составило примерно одну треть от его исходного содержания.

Таблица 1. Изменение концентрации фтора в морской воде при взаимодействии с основными типами донных отложений океана

| Содержание твердой фазы m , г/л | Равновесный рН | Концентрация фтора в морской воде, мг/л | | Удельное поглощение фтора, мг/г |
|-----------------------------------|----------------|---|-----------------------|---------------------------------|
| | | равновесная [F] | изменение $\Delta[F]$ | |
| Исходная морская вода | | | | |
| 0 | 7.99 | 1.36 | – | – |
| Вулканический тефрогенный ил | | | | |
| 10 | 7.72 | 1.34 | –0.02 | 0.0020 |
| 20 | 7.62 | 1.33 | –0.03 | 0.0015 |
| 50 | 7.44 | 1.33 | –0.03 | 0.0006 |
| Известковый ил | | | | |
| 10 | 7.75 | 1.26 | –0.10 | 0.0100 |
| 20 | 7.72 | 1.21 | –0.15 | 0.0075 |
| 50 | 7.71 | 1.14 | –0.22 | 0.0044 |
| Красная глубоководная глина | | | | |
| 10 | 7.85 | 1.26 | –0.10 | 0.0100 |
| 20 | 7.74 | 1.20 | –0.16 | 0.0080 |
| 50 | 7.55 | 1.06 | –0.30 | 0.0060 |
| Кремнистый ил | | | | |
| 10 | 7.76 | 1.27 | –0.09 | 0.0090 |
| 20 | 7.66 | 1.19 | –0.17 | 0.0085 |
| 50 | 7.54 | 1.02 | –0.34 | 0.0068 |
| Терригенная глина | | | | |
| 10 | 7.80 | 1.24 | –0.12 | 0.0120 |
| 20 | 7.69 | 1.12 | –0.24 | 0.0120 |
| 50 | 7.43 | 0.87 | –0.49 | 0.0098 |

Для всех образцов зависимость изменения концентрации фтора ($\Delta[F]$, мг/л) от соотношения масс осадка и морской воды (m , г/л) соответствует гиперболической функции:

$$-\Delta[F] = \frac{Am}{1+Bm}, \quad (1)$$

где A и B – постоянные коэффициенты. Если привести уравнение (1) к линейному виду $y = a + bx$, (2)

где $y = 1/-\Delta[F]$, $x = 1/m$, $a = B/A$, $b = 1/A$, получим численные значения параметров a и b , а затем A и B (табл. 2).

Для подтверждения факта снижения концентрации фтора в морской воде при ее взаимодействии с основными типами океанских донных отложений была получена изотерма сорбции фтора на красной глубоководной глине из Тихого океана. Согласно эксперимен-

тальным данным (табл. 3), равновесие между красной глиной и морской водой устанавливается при содержании фтора в последней около 1 мг/л (рис. 2). При более высоких концентрациях наблюдается удаление фтора из морской воды; при более низких концентрациях красная глина, наоборот, выделяет фтор, и его содержание в морской воде увеличивается.

Таким образом, проведенные эксперименты дают основание утверждать, что в отношении фтора система «морская вода – донные отложения» находится в неравновесном состоянии, хотя по абсолютной величине отклонения от равновесия невелики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы позволяют сделать следующие выводы.

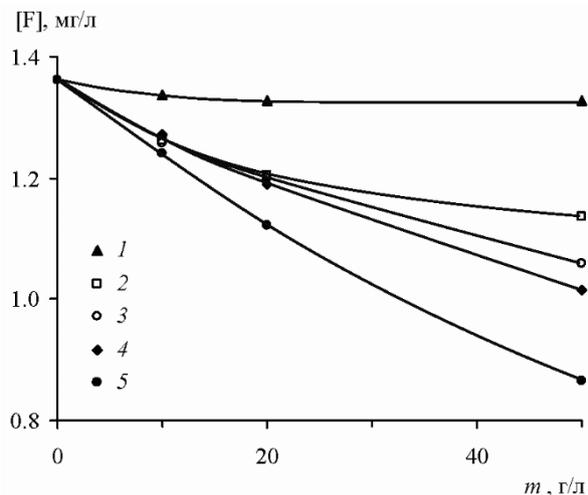


Рис. 1. Изменение равновесной концентрации фтора в морской воде при взаимодействии с океанскими донными отложениями в зависимости от их содержания: 1 – вулканический тейфрогенный ил, 2 – известковый ил, 3 – красная глубоководная глина, 4 – кремнистый ил, 5 – терригенная глина

Взаимодействие нормальной морской воды, содержащей 1.3 мг F/л, с основными типами донных отложений океана (вулканический тейфрогенный ил, известковый ил, красная глубоководная глина, кремнистый ил, терригенная глина) приводит к удалению растворенного фтора, интенсивность которого воз-

растает при увеличении соотношения масс осадка и морской воды.

Для красной глубоководной глины и, вероятно, других типов океанских донных отложений существует некая «равновесная» концентрация фтора, не совпадающая со средней концентрацией в водах океанов, выше которой происходит удаление фтора из морской воды, а ниже, наоборот, поступление фтора из донных отложений в морскую воду.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-05-01133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арнаутов Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. – Новосибирск, 1990. – 220 с.
2. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода. Справочное руководство. – М.: Наука, 1979. – 327 с.
3. Савенко В.С. Об особенностях геохимии фтора в иловых водах осадков высокопродуктивных районов океана // Геохимия. – 1983. – № 12. – С. 1791–1795.

Таблица 2. Параметры уравнений (1) и (2) для разных типов донных отложений океана

| Тип донных отложений | Уравнение (2) | | | Уравнение (1) | |
|-------------------------------|---------------|-----------|-----------------|---------------|--------|
| | $a = B/A$ | $b = 1/A$ | коэф. корр. r | A | B |
| Вулканический тейфрогенный ил | 23.6 | 195 | 0.929 | 0.0051 | 0.120 |
| Известковый ил | 2.98 | 71.3 | 0.999 | 0.0140 | 0.042 |
| Красная глубоководная глина | 1.99 | 77.9 | 0.995 | 0.0128 | 0.025 |
| Кремнистый ил | 0.69 | 106 | 0.999 | 0.0094 | 0.0065 |
| Терригенная глина | 0.35 | 79.8 | 0.999 | 0.0125 | 0.0044 |

Таблица 3. Сорбция фтора на красной глубоководной глине из морской воды ($m = 20$ г/л)

| Равновесный рН | Концентрация фтора в морской воде, мг/л | | | Удельная сорбция фтора Γ_F , мг/г |
|----------------|---|-------------------|-----------------------|--|
| | исходная $[F]_0$ | равновесная $[F]$ | изменение $\Delta[F]$ | |
| 7.62 | 0.41 | 0.62 | 0.21 | -0.010 |
| 7.66 | 1.91 | 1.68 | -0.23 | 0.012 |
| 7.64 | 3.74 | 3.15 | -0.59 | 0.030 |
| 7.65 | 5.74 | 4.81 | -0.93 | 0.046 |
| 7.62 | 7.62 | 6.39 | -1.23 | 0.062 |

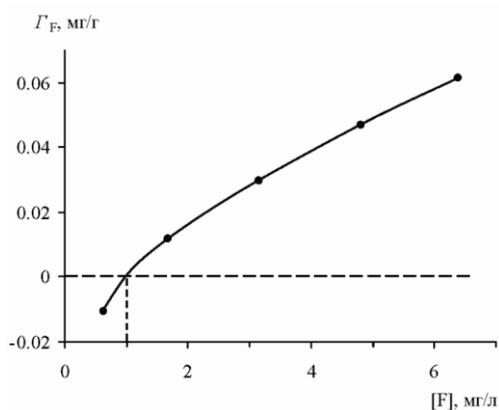


Рис. 2. Изотерма сорбции фтора на красной глубоководной глине

Сорбция ионов вольфрама (VI) на природных алюмосиликатах

Санжанова С.С.

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, Sanzhanova7@rambler.ru

АННОТАЦИЯ: Исследована сорбция ионов вольфрама (VI) на природных алюмосиликатах - клиноптилолит-морденитсодержащих цеолитовых туфах Холинского и Мухорталин-скогоместорождений, вулканическом шлаке Харай-Цакирского месторождения. Для сравнения емкостей сорбентов получены изотермы сорбции, цеолитовые туфы исследованы физико-химическими методами анализа (ИК-Фурье, электронный сканирующий микроскоп). Максимальная сорбционная емкость клиноптилолитового цеолита Холинского месторождения составила 2.9 мг-экв/г, клиноптилолит-морденитового Мухорталинского месторождения – 2.0 мг-экв/г, вулканического шлака – 0.6 мг-экв/г. На основании данных ИК-спектроскопии сделан вывод о том, что сорбция ионов вольфрама цеолитсодержащими туфами из раствора вольфрамата натрия с pH 7.7 происходит по механизму физической адсорбции за счет образования водородных связей с поверхностными ОН-группами. С помощью растровой электронной микроскопии обнаружено образование на поверхности природных цеолитов кристаллической фазы вольфрамата кальция, образованного в результате обмена ионов натрия сорбата на ионы кальция, входящих в состав цеолитов.

Sorption of tungsten (VI) ions on natural aluminosilicates

Sanzhanova S.S.

Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Sanzhanova7@rambler.ru

ABSTRACT: The sorption of tungsten (VI) ions on natural aluminosilicates, clinoptilolite-mordenite-containing zeolite tuffs of the Kholinsky and Mukhortalinsky deposits, and the volcanic slag of the Kharay-Tsakirsky deposit, was studied. To compare the capacities of sorbents, sorption isotherms were obtained, zeolite tuffs were studied by physico-chemical methods of analysis (IR Fourier, electron scanning microscope). The maximum sorption capacity of clinoptilolite zeolite of the Kholinsky deposit was 2.9 mEq / g, clinoptilolite-mordenite of the Mukhortalinsky deposit was 2.0 mEq / g, and volcanic slag was 0.6 mEq / g. Based on the data of IR spectroscopy, it was concluded that the sorption of tungsten ions by zeolite tuffs from a solution of sodium tungstate with a pH of 7.7 occurs by the mechanism of physical adsorption due to the formation of hydrogen bonds with surface OH groups. Using scanning electron microscopy, the formation on the surface of natural zeolites of the crystalline phase of calcium tungstate, formed as a result of the exchange of sodium ions of sorbate for calcium ions that are part of zeolites, is detected.

ВВЕДЕНИЕ

Использование природных цеолитов имеет определенные перспективы для извлечения ионов из однокомпонентных растворов [1, 2], техногенных смесей [3, 4, 5, 6].

В литературе имеются данные по извлечению ионов вольфрама из водных растворов с использованием анионитов [7], гидроксидов алюминия [8, 9], циркония, титана, олова, железа, смешанных сорбентов на основе титана и циркония [10].

Цель настоящей работы – исследовать механизм сорбции ионов вольфрама (VI) из водных растворов природными алюмосиликатами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ.

В работе использованы клиноптилолит-морденитсодержащие цеолитовые туфы Холинского и Мухорталинского месторождений, вулканический шлак Харай-Цакирского месторождения.

Состав цеолитсодержащих пород определен с помощью рентгеноструктурного анализа. Основными минералами туфа Холинского месторождения является клиноптилолит (70%), монтмориллонит, полевошпат, кристобалит, кварц, вулканическое стекло. Цеолитсодержа-

щий туф Мухор-Талинского месторождения содержит до 47% клиноптилолита и 34% морденита. Вулканический шлак содержит плагиоклаз (65%), калиевый полевошпат (30%) и кварц (5%).

Химический состав клиноптилолитового туфа (%): SiO₂ – 66.8; Al₂O₃ – 11.6; K₂O – 3.91; CaO – 1.94; Fe₂O₃ – 1.35; FeO – 0.29; MgO – 0.46; Na₂O – 1.36; TiO₂ – 0.07; MnO – 0.06; P₂O₅ – 0.01; (г/т): Sr – 60; Nb – 34; Zn – 53; Ba – 110; Rb – 220; Zr – 170; Y – 16; Ni – 12; Co – 10; Li – 11; Be – 5; Cs – 4; Pb – 15; Cd < 5; Cu < 3. Химический состав морденитового туфа (%): SiO₂ – 65.8; Al₂O₃ – 12.0; K₂O – 4.11; CaO – 2.7; Fe₂O₃ – 1.28; FeO – 0.31; MgO – 0.95; Na₂O – 0.85; TiO₂ – 0.09; MnO – 0.02; P₂O₅ – 0.01; (г/т): Sr – 590; Nb – 25; Zn – 39; Ba – 320; Rb – 110; Zr – 180; Y – 22; Ni – 12; Co – 10; Li – 10; Be – 5; Cs – 27; Pb – 19; V – 7; Cd < 5; Cu < 3. Химический состав вулканического шлака (%): SiO₂ – 48.4; Al₂O₃ – 14.7; CaO – 8.1; Fe₂O₃ – 11.9; FeO – 1.4; MgO – 7.3; Na₂O – 3.4; TiO₂ – 0.8; (г/т): Sr – 760; Nb – 41; Zn – 110; Ba – 350; Rb – 25; Zr – 194; Be – 5; Cs – 11; Pb – 3.

Для снятия изотерм сорбции дробленые образцы пород с диаметром частиц 1-2 мм, массой 5 г приводились в контакт с 50 мл раствора Na_2WO_4 (х.ч.) в интервале концентраций 0.001-0.1 н и выдерживали в статических условиях при периодическом перемешивании в течение трех суток. Разделение фаз производилось с использованием водоструйного насоса и последующей сушкой при комнатной температуре. Химический анализ проводился в сертифицированной лаборатории Центра коллективного пользования ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ) на приборе Оптима 2000. Для исследования взаимодействий в системе природный цеолит – сорбат привлечены ИК-Фурье спектрометр Termo Scientific Nicolet 6700 в области волновых чисел 4000-700 см^{-1} , растровый электронный микроскоп LEO 1430VP с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы сорбции ионов W(VI) на цеолитовых туфах содержат вогнутый участок в области низких концентраций (рис. 1), с увеличением концентрации внешнего раствора кривые характеризуются крутым подъемом вплоть до плато при контакте с 0.05-молярным раствором вольфрамата натрия. Изотермы относятся к классу S по классификации Гильса, получаемых в случае превышения при низких концентрациях сорбата сил взаимодействия между адсорбированными молекулами над силами взаимодействия между растворенным веществом и твердым телом. Максимальная сорбционная емкость клиноптилолитового туфа по отношению к ионам W(VI) составила 2.9, морденитового – 2.0 мг-экв/г. Изотерма ионов W(VI) на вулканическом шлаке обнаруживает невысокую сорбционную способность, обеспечивающую максимальную емкость 0.6 мг-экв/г. Максимально достигаемая емкость клиноптилолитового туфа из кислого раствора с pH 2 равна 1.5, морденитового – 1.4 мг-экв/г. Полученные электронным микроскопом изображения и приблизительное содержание в точках зондирования указаны на Рисунке 2 и табл. 1.

Сорбция ионов вольфрама на природных цеолитах приводит к снижению pH равновесного раствора вольфрамата натрия от 8.1 до 7.7. Снижение pH обязано обмену ионов натрия из раствора на ионы H^+ -гидроксильных групп цеолитов, представляющих собой сильнокислотные брэнстедовские центры, проявляющих протонодонорные свойства [16].

Для изучения извлекаемой цеолитовыми туфами формы ионов вольфрама (VI) из раствора с pH 8.1 были привлечены инструментальные

методы ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии.

Для диагностики цеолитов методом ИК-спектроскопии важной является область волновых чисел 330-660 см^{-1} , в которой проявляются деформационные колебания алюмо-кремний-кислородного каркаса [11-14]. В области поглощения до 1300 см^{-1} проявляются колебания структурных групп каркаса, которые подразделяются на колебания внешних связей тетраэдров и внутри отдельных тетраэдров. Деформационные колебания молекулярно адсорбированной воды находятся при 1645 см^{-1} , валентные колебания νOH -групп в адсорбированных ассоциатах воды находятся в области волновых чисел 2900-3700 см^{-1} . Широкую полосу при 3400 см^{-1} относят к OH-группам, связанным водородной связью с кислородом каркаса, п.п. при $\sim 3740 \text{ см}^{-1}$ относят к колебаниям изолированных поверхностных OH-групп молекул воды.

Валентные колебания ионов WO_4^{2-} проявляются при частотах (см^{-1}) 320 (ν_2), 405 (ν_4), 833 (ν_3), 928 (ν_1) [11]. На часть этих полос накладываются полосы поглощения полимерных форм, находящиеся в области волновых чисел 700-1000 см^{-1} в виде широкой интенсивной полосы, содержащей отчетливо выраженные максимумы при 755-767, 790-835, 880-900, 930-950 см^{-1} [12], 885-865 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$, а также полосу деформационных колебаний $\delta(\text{W}-\text{OH})$ в области 1720-1700 см^{-1} [7].

ИК-спектр исследуемых исходных природных цеолитов (рис. 2 а, б) характеризуется самой сильной полосой поглощения при 1023-1043 см^{-1} , относящейся к антисимметричным валентным колебаниям алюмосиликатного каркаса по внешним связям. Деформационным колебаниям молекул воды в спектре клиноптилолита принадлежит полоса с максимумом при 1633 см^{-1} , в спектре морденита при 1643 см^{-1} . Следующая по интенсивности полоса с максимумом при 3731 см^{-1} в спектре клиноптилолита ответственна за валентные колебания поверхностных силанольных OH-групп молекул воды. Аналогичные колебания с максимумом при 3744 см^{-1} менее выразительны в спектре морденита. Кроме того, ИК-спектры обоих туфов содержат хорошо разрешенные п.п., принадлежащие колебаниям гидроксильных групп в молекулах воды при 2893, 3192, 3270, 3363, 3421, 3515 см^{-1} , в спектре морденита при 2332, 2892, 3268, 3349, 3422, 3501, 3604, 3805, 3868 см^{-1} .

Сорбция ионов W(VI) из 0,1 М раствора с pH 7,7 молибдата натрия вызвала изменения в ИК спектрах природных цеолитов во всех группах характеристических частот. После сорбции ионов W(VI) наблюдается уменьшение интен-

сивности при 1043 см^{-1} у клиноптилолита, 1023 см^{-1} – морденита, появление слабых п.п. при 840 и 860 см^{-1} в спектрах соответствующих пород.

Терминальные или мостиковые поверхностные гидроксильные группы, относящиеся к брэнстедовским кислотным центрам, идентифицируются по присутствию в ИК спектрах полос поглощения в области волновых чисел $3400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ [14].

В спектре клиноптилолита исчезла п.п. гидроксильных групп молекул воды при 3731 см^{-1} , принадлежащая изолированным силанольным поверхностным ОН-группам, появилась вторая по интенсивности п.п. при 2331 см^{-1} , отсутствовавшая в спектре исходного цеолита. В спектре морденита наблюдается сдвиг п.п. при 3744 см^{-1} в низкочастотную область до 3727 см^{-1} с возрастанием ее интенсивности, а п.п. при 2337 см^{-1} , присутствующая в спектре данного цеолита, становится интенсивнее (рис. 2). Очевидно, исчезновение поверхностных изолированных силанольных ОН-групп обязано физической адсорбции вольфрамат-ионов посредством образования водородной связи между кислородом сорбируемого иона с водородом гидроксильной группы. При этом кислород вольфрамат-иона настолько сильно оттягивает водород гидроксильной группы, что валентные колебания гидроксильной группы проявляются в низкочастотной области. Как известно, образование координационной связи кислорода ОН-группы с атомом металла понижает частоту валентных колебаний ОН-групп [15]. Образование прочной водородной связи между ионом вольфрамата и гидроксильной группой молекул воды в цеолите сказалось на уменьшении интенсивности и сдвиге в высокочастотную область от 1633 до 1639 см^{-1} полосы деформационных колебаний воды в спектре клиноптилолита, аналогичный сдвиг от 1643 до 1647 см^{-1} отмечен в спектре морденита.

Приблизительный химический состав исходных цеолитсодержащих пород по данным сканирующего электронного микроскопа в произвольно взятых точках поверхности приведен в табл. 1. Сорбция ионов вольфрама (VI) из щелочного ($\text{pH } 7.7$) раствора привела к выделению кристаллов солей продолговатой формы на поверхности цеолитов (рис. 2 а, б, таб. 2 и 3). Из данных табл. 2 следует, составленной на данных микрозондового анализа, что происходит концентрация солей вольфрама на поверхности клиноптилолита. Известно, что вольфрам образует нерастворимую соль с кальцием. Наибольшая концентрация солей отмечается в точках, содержащих наибольшее количество кальция – 3, 4, 7 и 8, а на поверхности морденита в точках

6 и 7. Из расчета мольных соотношений Ca:W , возможного из табл. 3:

1. в кислой среде Ca в разы больше W (до 9,9);
2. в щелочной среде равны 1, что отвечает формульному составу CaWO_4 , или незначительно превышает ее (до 1,6).

Расчет отношения Na:W в этих же точках в кислой среде повсеместно меньше 1, в щелочной – количество Na намного превышает количество W . Это обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что ионы вольфрама сорбируются из щелочной среды на поверхности сорбентов в виде вольфрамата кальция, отдельных и агрегированных между собой кристаллов.

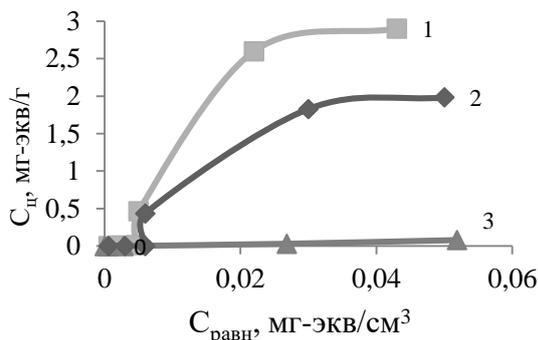
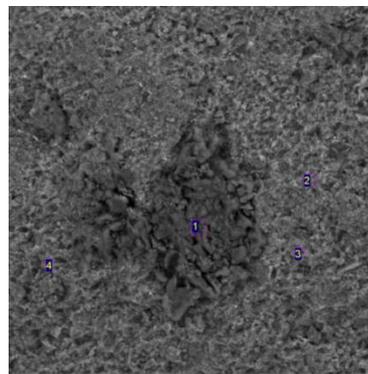
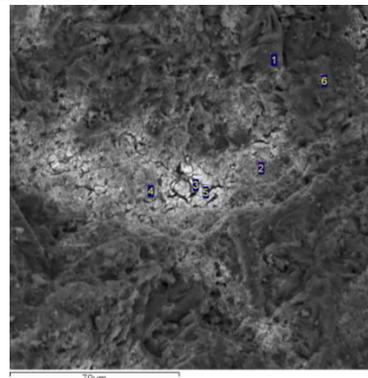


Рис. 1. Изотерма сорбции ионов вольфрама (VI) природными сорбентами: 1 –клиноптилолитовым, 2 – морденитовым туфами, 3- вулканическим шлаком



А)Проба 13-3 Хол



Б) Проба 14-3 М-Т

Рис. 2. Вид поверхности частиц природных цеолитов после сорбции W (VI) из раствора вольфрамата натрия с $\text{pH } 2.1$: А – клиноптилолита; Б – морденита.

Таблица 1. Элементный состав (ммоль) исходных цеолитовых пород (Без рисунка)

| Точки | Na | Al | Si | K | Ca | W |
|---------------|------|------|-------|------|------|-------|
| Клиноптилолит | | | | | | |
| 1 | 1.55 | 6.15 | 33 | 3.14 | 0.5 | 3.22 |
| 2 | 1.91 | 7.29 | 35.26 | 5.04 | 0.4 | 8.6 |
| 3 | 1.11 | 5.64 | 24.28 | 5.66 | 0.25 | 6.76 |
| 4 | 2.14 | 7.83 | 35.52 | 5.88 | | 7.09 |
| Морденит | | | | | | |
| 1 | 0.36 | 2.71 | 15.24 | 1.56 | 1.4 | 1.8 |
| 2 | 2.16 | 6.27 | 33.49 | 1.16 | 1.88 | 12.86 |
| 3 | 0.45 | 2.29 | 13.72 | 2.47 | 0.58 | 26.24 |
| 4 | | 2.73 | 13.02 | 5.93 | | 9.59 |
| 5 | 0.32 | 1.71 | 7.64 | 2.26 | 0.5 | 14.85 |
| 6 | 2.61 | 7.75 | 38.1 | 2.27 | 1.48 | 2.58 |

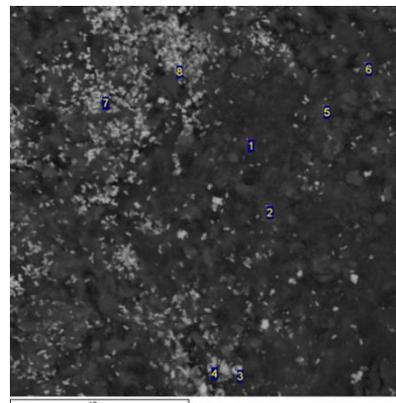
Таблица 2. Элементный состав (%) природных цеолитов после сорбции W (VI) из раствора вольфрамата натрия в точках, указанных на рис. 2.

| Точки | Na | Al | Si | K | Ca | |
|---------------|------|------|-------|------|------|------|
| Клиноптилолит | | | | | | |
| 1 | 2.74 | 3.91 | 17.12 | 1.13 | 0.36 | 0.58 |
| 2 | 2.58 | 3.78 | 16.76 | 1.4 | 0.48 | 0.71 |
| 3 | 1.96 | 1.76 | 5.98 | 0.76 | 4.97 | 5.96 |
| 4 | 1.93 | 2.41 | 8.22 | 0.73 | 3.77 | 4.82 |
| 5 | 3.36 | 5.97 | 19.11 | 2.29 | 0.19 | 0.18 |
| 6 | 2.93 | 4.46 | 17.46 | 1.8 | 0.19 | 0.31 |
| 7 | 2.03 | 2.07 | 7.1 | 0.65 | 4.29 | 5.4 |
| 8 | 1.92 | 2.46 | 8.59 | 0.84 | 4.82 | 5.74 |
| Морденит | | | | | | |
| 1 | 2.31 | 4.45 | 21.5 | 2.1 | 0.25 | 0.25 |
| 2 | 0.65 | 5.37 | 19.86 | 4.61 | 0.29 | 0.38 |
| 3 | 2.25 | 4.68 | 24.05 | 1.09 | 0.46 | 0.47 |
| 4 | | 4.84 | 15.55 | 3.88 | 0.35 | 0.51 |
| 5 | 1.59 | 3.37 | 20.14 | 0.83 | 0.26 | 0.24 |
| 6 | 1.32 | 1.72 | 3.7 | 1.52 | 9.49 | 9.97 |
| 7 | 1.65 | 1.69 | 3.45 | 1.15 | 8.34 | 9.79 |

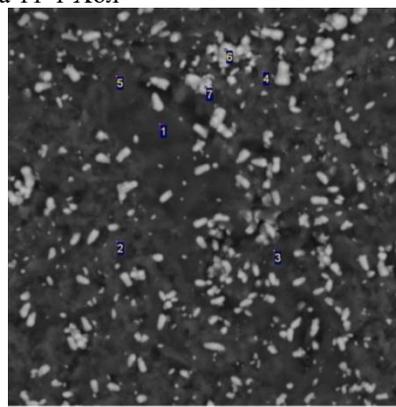
Табл. 3. Коэффициент Ca:W(ммоль:ммоль) в точках, указанных на рис. 2 (А и Б) и 3 (А и Б).

| Точки | Ca:W | Na:W | Точки | Ca:W | Na:W |
|---------------|-------------------|------|-------|---------------------|------|
| Клиноптилолит | | | | | |
| | pH 2 (Проба 13-3) | | | pH 7.7 (Проба 11-1) | |
| 1 | 1.4 | 0.3 | 1 | 1.6 | 37 |
| 2 | 4.6 | 0.6 | 2 | 1.5 | 39 |
| 3 | 6 | 0.8 | 3 | 1.2 | 51 |
| 4 | - | 0.4 | 4 | 1.3 | 52 |
| | | | 5 | 1 | 30 |
| | | | 6 | 1.6 | 34 |
| | | | 7 | 1.3 | 49 |
| | | | 8 | 1.2 | 52 |
| Морденит | | | | | |

| | pH 2 (Проба 14-3) | | | pH 7,7 (Проба 12-1) | |
|---|-------------------|-----|---|---------------------|-----|
| 1 | 0.3 | 0.6 | 1 | 1 | 0.1 |
| 2 | 1.5 | 0.7 | 2 | 1.3 | 0.6 |
| 3 | 9.9 | 7.3 | 3 | 1 | 0.2 |
| 4 | - | - | 4 | 1.5 | - |
| 5 | 6.4 | 5.8 | 5 | 0.9 | 0.2 |
| 6 | 0.4 | 0.1 | 6 | 1 | 7.6 |
| | | | 7 | 1.2 | 5.9 |



А) Проба 11-1 Хол



Б) Проба 12-1 М-Т

Рис. 3. Вид поверхности частиц природных цеолитов после сорбции W (VI) из раствора вольфрамата натрия с pH 8.1: А – клиноптилолита; Б – морденита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные цеолитсодержащие породы в щелочной среде обладают высокой сорбционной способностью по отношению к ионам W(VI). Предполагается, что обмен ионов натрия из раствора вольфрамата на ионы кальция из фазы цеолита приводит к образованию на поверхности частиц цеолитовых пород кристаллической фазы вольфрамата кальция, адсорбированной по механизму физической адсорбции за счет образования водородных связей с поверхностными ОН-группами.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту IX.137.1.4. «Взаимодействие в системе...» № гос. рег. АААА-А17-117021310076-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Санжанова С.С., Зонхоева Э.Л. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1917-1923.
2. Зонхоева Э. Л., Санжанова С.С. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 3. С.404-411.
3. Еремин О.В., Эпова Е.С., Филенко Р.А., Русаль О.С., Бычинский В.А. Использование цеолитовых пород в извлечении металлов из рудничных вод. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2017. № 5. С. 131-140.
4. Эпова Е.С., Еремин О.В., Филенко Р.А., Юргенсон Г.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. №2. С. 207-210.
5. Koohsaryan E., Anhbhia M. Nanosides and hierarchical zeolites: A short review, Chinese Journal of Catalysis,
6. Xu W., Li L.Y., Grace J.R., Hebrard G. Acid rock drainage treatment by clinoptilolite with slurry bubble column: Sustainable zinc removal with regeneration of clinoptilolite, Applied Clay Science, 2013, N80-81. P.31-37.
7. Холмогоров А.Г., Мохосоев М.В., Зонхоева Э.Л. Модифицированные иониты в технологии молибдена и вольфрама. Новосибир.: Наука, 1985. 181 с.
8. Бурцева К.Г., Воропанова Л.А., Кочубей Л.А. // Журн. неорг. химии. Т. 29. Вып. 6. 1984. С. 1463.
9. Харламов И.П., Кривенкова Н.П., Бырко В.М. // Зав. лаб. 1973. Т. 36. № 12. С. 1428.
10. Семенов М.Н., Блохин А.А., Таушканов В.П. // Журнал прикладной химии. № 7. 1984. С. 1501.
10. Громов О. Б., Дьяченко А. Н., Петров Д. А. и др.// Изв. ТПУ. 2011. № 3. С.37.
11. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
12. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Под ред. Ю.А. Пентина. Пер. с англ. М.: Мир, 1966. С.151.
13. Матвейчук Ю.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 56-63.
14. Паукштис Е.А. Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Применение ИК спектроскопии. Новосибир.: Ин-т катализа СО РАН, 2010. 55 с.
15. Харланов А.Н., Шилина М.И. Инфракрасная спектроскопия для исследования адсорбционных, кислотных и основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов. М.: МГУ, 2011. 110 с.

Термодинамические условия формирования подземных вод в лагунных отложениях нефтяных месторождений Сибирской платформы

Скворцов В.А.

Институт Земной коры СО РАН, 664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия, E-mail:skv@crust.irk.ru

АННОТАЦИЯ: Главная цель это установить с помощью физико-химического моделирования термодинамические условия (Т, Р, рН, Eh, С, соотношение раствор/порода и др.) формирования подземных вод, соленосных залежей и нефтематеринских пород, находящихся с ними в равновесии, в лагунах, на определенных стадиях осадочного процесса. Эти исследования проводились впервые и выявили зависимость состава вод от литолого-минералогического состава пород в лагунах на стадии седиментогенеза и последующих постседиментационных преобразований. В результате проведенного моделирования удалось показать, что состав подземных вод оказывается чувствительным даже к незначительным изменениям в составе равновесных с ними водовмещающих пород в период постседиментационных преобразований в лагуне на начальной стадии осадочного нефтегазообразования.

Thermodynamic conditions of underground water formation in lagoon deposits of oil field of Siberian platform

Skvortsov V.A.

Institute of the Earth's Crust SB RAS. Irkutsk, Russia, E-mail:skv@crust.irk.ru

ANNOTATION: The main goal is to establish the thermodynamic conditions (T, P, pH, Eh, C, solution-rock ratio, etc.) for the formation of ground water salt deposits and oil bearing rocks, that are in equilibrium in lagoon at certain stages of deposits. The studies were conducted for the first time and revealed the dependence of water composition on the lithological and mineralogical composition of rocks in the lagoon at the stage of sedimentogenesis and post-sedimentation transformations. As result of modeling it was possible to show that composition of underground water is sensitive even to minor changes in the composition of the equilibrium water in the period of post-sedimentations in the lagoon at the initial stage of sedimentary oil formation.

ВВЕДЕНИЕ

На территории Сибирской платформы находится крупнейшая Лено-Тунгусская нефтегазоносная провинция, которая приурочена к Ангаро-Ленскому артезианскому бассейну [3] и одноименному прогибу. Прогиб является предгорным опусканием Байкальской складчатой области и выполнен лагунными отложениями кембрия. В нижнем кембрии территория Сибири была покрыта морем, в котором отлагались толщи известняков. К концу кембрия море обмелело, размеры его сократились, образовались лагуны, где накапливались отложения гипсов и солей. Гипсовая стадия предшествовала галитовой. В отложениях, сопряженных с разломами, формировались нефтяные ловушки. Особенностью строения Сибирской платформы является высокое положение фундамента и перекрывающих его отложений. Рифейско-фанерозойский вулканогенно-осадочный платформенный чехол имеет сложное многоярусное строение и достигает по результатам ряда исследователей [9] на отдельных участках мощности 10-12 км. Глубина фундамента в районе Катангской седловины 4000 м, Непско-Ботуобинского свода 1500-1800 м, а в пределах Предпатомского прогиба более 4000 м. Лагунные отложения в основном представлены до-

ломитами с прослоями ангидрит-доломитов, ангидритов и доломитов гипсотизированных, известковистых, кремнистых и глинистых доломитов с органическим веществом. В нижней части разреза в доломитах повышена глинистость, в средней и верхней части разреза сульфатность.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Фактическим материалом явились 350 проб, отобранные вместе со шлифами из всех разновидностей пород по скважинам из нефтяных месторождений и проанализированные с помощью (РКФА) рентгеновского количественного фазового анализа, состав морской воды [10] и кембрийская атмосфера [1]. Далее, на основе анализа минералов в породах месторождений, определялись зависимые компоненты и составлялась матрица природной модели нефтегазовых месторождений: Fe-Mg-Ca-K-Na-Al-Si-C-S-Cl-N-F-H-O [7], которая значительно отличается от экспериментальной модели C-H-N-O-S[2]. Исследования проводились с помощью термодинамического моделирования по программе Селектор-С [11]. Во время движения земной коры возникали морские волны, которые периодически заливали лагуну и при

взаимодействии морской воды с породами на дно опускались определенные глинистые осадки и формировались слои (свиты). Для каждой из свит и находящихся с ними на стадии седиментогенеза в равновесии подземных вод рассчитывались термодинамические условия.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Формирование подземных вод, здесь, проходило в следующих условиях. Сибирская платформа в кембрии пребывала в южном полушарии, ниже экватора. Средняя температура воздуха доходила до 35 °С, атмосфера в то время была существенно азотная (N₂O-96%). Состав морской воды на протяжении всего геологического времени почти не менялся и представлял собой хлоридно-натриевый раствор. Фундамент в Байкальской складчатой области гранитный. Вблизи лагун с поверхности граниты выветривались: полевые шпаты разрушались, появилось большое количество глинистых минералов, граниты аргиллизировались и часть глинистых минералов попадала на дно лагуны.

Физико-химические условия образования отложений (свит) в лагуне и равновесных с ними на стадии седиментогенеза вод показаны ниже (табл. 1). На этом первый этап формирования вод в лагунах, связанный с осадконакоплением и эвапоритизацией в основном практически заканчивается и начинается второй этап.

Он обусловлен постседиментационной стадией, проявляющейся в лагунных отложениях (табл.2) связанный с началом метаморфизма пород нефтегазоносных бассейнов, что приводит к частичному изменению исходного состава пород и находящихся с ними в равновесии подземных вод, а также и к рассеиванию органики в нефтегазоносных толщах – доломитах глинистых катангской свиты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

О том какая же всё-таки зависимость наблюдается между литолого-минералогическим составом пород и находящихся в равновесии с ними подземных вод исследователи [4-6] и др. показывают в основном на первичных водах, ионный состав которых образовался в результате непосредственного выщелачивания соответствующих солей. Например, хлоридно-натриевые воды образуются при растворении галита, сульфатно-кальциевые – гипса, гидрокарбонатно-кальциевые – известняков, гидро-, карбонатно-магниево-кальциевые – доломита. Намного сложнее и не изученным остаётся вопрос о связи образования лагунных отложений и равновесных с ними подземных вод на стадии седиментогенеза и последующих постседиментационных преобразований в нефтегазовых месторождениях. Отложения катангской свиты – доломиты глинистые на стадии осадконакопле-

ния находились в равновесии с насыщенным хлоридно-натриевым рассолом. В период постседиментационной эволюции рассол выполнял функции гидролитического разложения и способствовал полному растворению из пород сульфатов (леонита и тенардита), слоистых водных силикатов (талька и монтмориллонита) и частичному карбонатов (кальцита и доломита). Высвободившиеся при растворении из монтмориллонита водород и карбонатный ион из доломита привели к количественному изменению минерального состава глинистого доломита и равновесного с ним крепкого гидрокарбонатно-хлоридного калиево-натриевого рассола. Нижнекембрийские соленосные отложения усольской свиты на стадии седиментогенеза находились в равновесии с хлоридно-натриевыми с примесью кальция и магния рассолами. В постседиментационный период состав доломитовых ангидритов, за счёт того что растворяются магнезит и сидерит, изменяется и в равновесии с ними устанавливается крепкий хлоридно-натриевый с примесью магния нейтральный рассол. Нижнекембрийские отложения ангарской свиты, на стадии седиментогенеза были в равновесии с хлоридно-натриевым с небольшим (около 6%-экв) содержанием кальция и гидрокарбоната рассолом, а на постседиментационной стадии, когда в ангидритовых известковистых доломитах произошло растворение гипса, в очень кислый хлоридно-натриевый с содержанием кальция (до 5%-экв) рассол.

Нижне-среднекембрийские отложения литвинцевской свиты на стадии седиментогенеза достаточно однородны и представлены гипсотизированными доломитами, которые в период своего образования находились в равновесии с хлоридно-натриевыми с небольшими количествами Mg (3%-экв), Ca (2%-экв) и SO₄ (1%-экв) рассолами. Во время постседиментационной стадии в составе доломитов произошли изменения: гипс полностью заместился ангидритом, водные калиево-магниево-сульфаты (леонит и шенит) растворились и в равновесии с новообразованными ангидритовыми доломитами оказались устойчивыми слабые хлоридные натрий-кальциево-магниево-кислые рассолы.

Верхнекембрийские отложения верхоленской и илгинской свит на стадии седиментогенеза, представленные песчаниками кварцево-слюдистыми на доломитово-сульфатном цементе, которые находились в равновесии с хлоридно-сульфатными натриевыми с незначительным количеством гидрокарбоната рассолами. На постседиментационной стадии гипс, присутствующий первоначально в составе песчаников на стадии седиментогенеза, растворился и

кальций ушёл на образование кальцита, изменились и соотношения между другими минералами: уменьшилось количество доломита, слюды, а увеличилось содержание ангидрида и за счёт выветривания и выщелачивания с бортов лагуны из пород фундамента кварца и микроклина. Таким образом, на постседиментацион-

ной стадии здесь в равновесии с изменённым кварцево-слюдистым песчаником на карбонатном цементе оказываются слабые хлоридно-натриевые нейтральные с незначительным количеством кальция (6%-экв) и магнезия рассолы.

Таблица 1. Физико-химические условия формирования отложений и рассолов в лагуне

| №№ п.п. | Соотношение, % | | Физико-химические параметры | | | Последовательность отложения минералов | Состав рассолов равновесных с отложениями минералов |
|---|----------------|--------|-----------------------------|-------|-----------------------------------|--|---|
| | Вода | Порода | Eh, В | pH | Плотность р-ра, г/см ³ | | |
| Є₂₋₃ Верхоленская + Илгинская свиты (60-170) м. T=35 °C, P=0.1 МПа Песчаник кварцево-слюдистый на доломитово-сульфатном цементе | | | | | | | |
| 1. | 1.11 | 98.88 | 0.81 | 8.32 | 1.07 | До(6)-Кв(30)-Ги(36)-Ге-Сл(20)-Анг(5)-Ле - Те | $M66 \frac{SO_4 89 Cl 110 HCO_3}{Na 100}$ |
| Є₁₋₂ Литвинцевская свита (172-318) м. T=35 °C, P=0.1 МПа Доломит гипсотизированный (210-235) м | | | | | | | |
| 2. | 9.01 | 90.96 | 0.85 | 7.20 | 1.03 | Ги(22)-До(72)-Мнт-Ге-Кв(5)-Ле-Ше | $M53 \frac{Cl 99 SO_4}{(Na+K) 93 Mg 3 Ca 2}$ |
| Є₁ Ангарская свита (318-612) м. T=35 °C, P=0.1 МПа Ангидритовый известковый доломит с галитом (515-530) м | | | | | | | |
| 3. | 3.75 | 96.24 | 1.02 | 4.31 | 1.30 | Ги(8)-До(28)-Кв(2)-Ка(20)-Анг(32)-Ге-Га(10) | $M184 \frac{Cl 99 HCO_3}{(Na+K) 93 Ca 6}$ |
| Є₁ Усольская свита (1162-1527) м. T=35 °C, P=0.1 МПа. Доломитовый ангидрит с галитом | | | | | | | |
| 4. | 0.12 | 98.88 | -0.07 | 6.21 | 1.20 | До(37)-Ги-Сл(4)-Ге-Кв(2)-Анг(53)-Га(3)-Маг-Сид | $M324 \frac{Cl 100}{Na 98 Mg Ca}$ |
| V Катангская свита (1654-1738) м. Доломит глинистый (1720-1725) м. T=35 °C, P=0.1 МПа | | | | | | | |
| 5. | 0.35 | 99.63 | -0.29 | 7.89 | 1.32 | До(66)-Мнт(12)-Та(2)-Кв(5)-Ле(5)-Ка(6)-Ге-Га(2)-С-Анг-Пи | $M350 \frac{Cl 100}{(Na+K) 99}$ |
| AR + PR Гранит аргиллизированный (1755-1780) м. T=35 °C, P=0.1 МПа | | | | | | | |
| 6. | 8.01 | 91.98 | -0.91 | 13.62 | 3.05 | Мнт(23)-Кв(26)-Ми(38)-Ал(11)-Вол | $M56 \frac{Cl 100}{Na 100}$ |

Таблица 2. Состав рассолов и равновесных минеральных ассоциаций пород на постседиментационной стадии

| №№ п.п. | Фазы, в % | | | Eh, В | pH | Содержание минералов в твердой фазе, равновесной с рассолом, в % | Формула состава рассола |
|---|-----------|------|----|-------|-----|--|---|
| | В | Г | Т | | | | |
| Є₃ Верхоленская-Илгинская свиты (0-172) м. Песчаник кварцево-слюдистый на карбонатном цементе | | | | | | | |
| 1. | 9 | | 91 | 0.7 | 6.7 | | $M77 \frac{Cl 100}{(Na+K) 93 Ca 6 Mg 1}$ |
| Є₁₋₂ Литвинцевская свита (172-318) м. Ангидритовый доломит | | | | | | | |
| 2. | 22 | | 78 | 1.1 | 2.7 | Анг(15)-До(59)-Кв(4)-Ге-Мнт | $M67 \frac{Cl 97}{Mg 38 Ca 35 Na 25}$ |
| Є₁ Ангарская свита (318-612) м. Ангидритовый известковый доломит с галитом | | | | | | | |
| 3. | 23 | | 76 | 0.9 | 4.4 | Анг(32)-Ка(16)-До(23)-Га(4)-Кл | $M317 \frac{Cl 99}{(Na+K) 95 Ca 5}$ |
| Є₁ Усольская свита (1162-1527) м. Доломитовый ангидрит с галитом | | | | | | | |
| 4. | 8 | | 92 | 0.1 | 6.7 | До(34)-Анг(51)-Ка(2)-Га(2)-Сл(3)-Ге | $M284 \frac{Cl 100}{Na 99 Mg 1}$ |
| V Катангская свита (1654-1738) м. Доломит глинистый | | | | | | | |
| 5. | 40 | 0.06 | 59 | -0.27 | 7.6 | До(42)-Мнт(8)-Кв(4)-Ка(2)-С(3)-Пи | $CH_4 0.06 M \frac{Cl 55 HCO_3 45}{Na 62 K 37}$ |

Принятые сокращения: В – водная фаза; Г – газовая фаза; Т – твердая фаза, Ал – альбит, Анг – ангидрит, Вол – волластанит, Га – галит, Ге – гематит, Гм – гидромагнетит, Ги – гипс, До – доломит, Ка – кальцит, Кв – кварц, Ле – леонит, Маг – магнезит, Ми – микроклин, Мнт – монтмориллонит, Пи – пирит, С – углерод органический, Сид – сидерит, Сл – слюда, Та – тальк, Те – тенардит, Хл – хлорит, Ше – шенит

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе термодинамического моделирования удалось определить главные факторы, которые оказывают непосредственное влияние на зависимость равновесных рассолов от минералого-петрографического состава водовмещающих пород на разных стадиях их формирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вронский В.А., Войткевич Г.В. Основы палеогеографии. - Ростов на/Д: Феникс, 1997.- 576 с.
2. Зубков В.С. Термодинамическое моделирование системы С-Н-О-S в РТ- условиях верхней мантии.- Иркутск: Иркут. ун-т, 2005.- 180 с.
3. Пиннекер Е.В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна.- М.: Наука, 1966.- 322 с.
4. Посохов Е.В. Роль литолого-минералогического состава горных пород в формировании гидрохимических типов подземных вод. Гидрохимические материалы, т. 38.- Новочеркасск: Гидрохимический институт, 1964 а.- С. 106-116.
5. Посохов Е.В. Минералообразование как фактор метаморфизации природных вод. // Гидрохимические материалы, т. 38.- Новочеркасск: Гидрохимический институт, 1964 б.- С. 91-105.
6. Посохов Е.В. Формирование химического состава подземных вод (основные факторы). Издание 2-е дополненное и переработанное.-Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 1969.- 334 с.
7. Скворцов В.А. Термодинамические условия образования подземных вод в Преображенском резервуаре Ерёминско-Чонского скопления нефти // Подземные воды Востока России. Материалы Все-

Результаты проведенных исследования показали, что процесс формирования подземных вод в лагунных отложениях на каждой стадии определяется вполне конкретным составом пород и реагирует даже на незначительные его изменения, что необходимо учитывать при дальнейших исследованиях.

8. Скворцов В.А. Осадочно-миграционно-магматическая гипотеза образования нефти // Доклады РАН, 2019.- Т. 486, № 5.- С. 603-606.
9. Старосельцев В.С. Проблемные вопросы тектоники нефтегазоносных областей Сибири: Избранные труды.- Новосибирск: СНИИГиМС, 2006.- 248 с.
10. Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы) = Marine Chemistry (The structure of Water and the Chemistry of Hydrosphere).- М.: Мир, 1972.- 400 с.
11. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложение / ред. В.Н. Шарапов.- Новосибирск: Гео, 2010,- 283 с.

Формы миграции химических элементов в водах заболоченных территорий района озера Поянху (Китай)

Солдатова Е.А. Сидкина Е.С.

*Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия,
E-mail: sea@geokhi.ru*

Иванова И.С.

*Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск, Россия,
E-mail: ivanovais_1986@mail.ru*

Ли Ц., Дон И., Сунь Чж.

Восточно-Китайский технологический университет, Наньчан, Китай, E-mail: lijiale39@126.com

АННОТАЦИЯ: В работе проведено моделирование форм миграции химических элементов в водах заболоченных территорий района озера Поянху (Poyang Lake wetland). Особое внимание уделено изучению комплексообразования металлов с фульвокислотами и гуминовыми кислотами. Выявлены основные формы миграции химических элементов в исследуемых водах. Показан конкурентный ряд связывания металлов (Fe, Mn, Cu, Zn, Sr, Co, Cd и др.) с гумусовыми веществами в водной среде для района исследований.

Migration forms of chemical elements in the waters of the Poyang Lake wetland, China

Soldatova E.A., Sidkina E.S.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the RAS, Moscow, Russia, E-mail: sea@geokhi.ru

Ivanova I.S.

Tomsk branch of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the RAS, Tomsk, Russia, E-mail: ivanovais_1986@mail.ru

Li J., Dong Y., Sun Zh.

East-China University of Technology, Nanchang, China, E-mail: lijiale39@126.com

ABSTRACT: In the article, modeling of the migration of chemical elements in the waters of the Poyang Lake wetland was conducted. The authors paid special attention to the study of the complexation of metals with fulvic acids and humic acids. The main migration forms of the chemical elements in the studied waters are revealed. The article demonstrates a competitive series of binding of the metal (Fe, Mn, Cu, Zn, Sr, Co, Cd, etc.) with humic substances in aqueous solution for the study area.

ВВЕДЕНИЕ

Геохимические барьеры в пределах водных экосистем могут способствовать их самоочищению путем концентрирования химических элементов, что определяет важность изучения их формирования и функционирования в контексте экологии. Исследование геохимических барьеров в пределах водно-болотных экосистем предполагает комплексные исследования химического состава подземных, поверхностных и болотных вод, а также минералогического и химического состава вмещающих пород и органоминеральных отложений. Современные подходы к камеральной обработке геохимической информации, в частности метод численного моделирования помогают более полно изучить природно-антропогенные экосистемы. В данной работе приведен один из этапов исследования химического состава подземных и поверхностных вод водно-болотной экосистемы района оз. Поянху (Китай), которая включена в

список Рамсарской конвенции о сохранении и разумном использовании водно-болотных угодий [8]. Проведено моделирование форм миграции химических элементов в водах заболоченных территорий района озера Поянху (Китай). Особое внимание было уделено способности металлов образовывать комплексы с гумусовыми веществами.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Район исследований расположен в северной части провинции Цзянси (юго-восточный Китай). Территория представляет собой обширную периодически затопляемую озерно-аллювиальную равнину, которая несет черты как наземной, так и водной экосистемы и характеризуется постоянным изменением границы суша-вода [7]. Poyang Lake wetland (далее будет употребляться термин «ветланд» по аналогии с английским «wetland») является уникальной экосистемой, служащей средой обита-

ния редким животным и растениям. В тоже время данная территория важна с экономической точки зрения, здесь широко распространены сельскохозяйственные угодья, одной из особенностью которых является создание искусственных ветландов – обводненных с/х угодий для выращивания риса, аквакультур, водоплавающих птиц.

Объектами исследования стали подземные и поверхностные воды. Пробы поверхностных вод для изучения естественных ветландов (P92, P94) района оз. Поянху были отобраны в заповеднике Nanjishan wetland natural reserve, расположенном в устье р. Ганьцзын, на территории, непосредственно примыкающей к оз. Поянху, в октябре–ноябре 2019 г. (рис. 1). Также в непосредственной близости от точки P92 была отобрана проба подземных вод из общественного колодца (P93). Для сравнительного анализа естественных и искусственных ветландов были отобраны пробы воды на территории обводненных сельскохозяйственных угодий в бассейне р. Ганьцзын (искусственные ветланды – P103, P105).

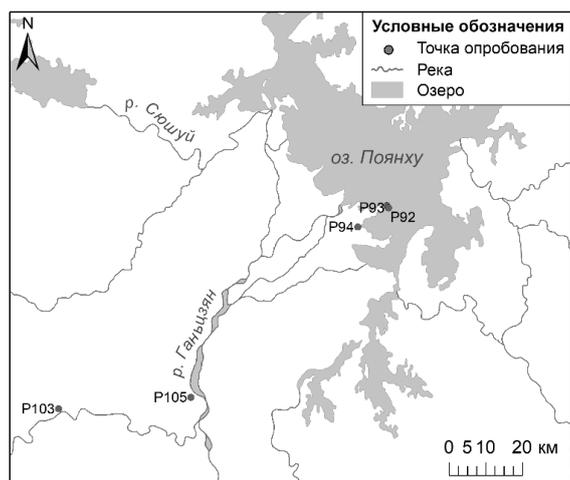


Рис. 1. Расположение точек опробования на территории района исследований

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы воды на общий химический анализ были отобраны в пластиковые бутылки объемом 0,5 л предварительно многократно промытые исследуемой водой. Пробы для анализа методами ICP-AES и ICP-MS отбирали путем фильтрации через стерильный шприцевой мембранный фильтр из полиэтилсульфона (PES) с размером пор 0,45 мкм в стерильные пластиковые пробирки объемом 15 мл и подкисляли 0,45 мл HNO_3 осч. Быстроменяющиеся показатели (температура, pH, Eh, концентрация O_2) были измерены *in situ* портативными приборами PH200, ORP200, COM100 (HM Digital, Южная Корея) и AZ8401 Handheld DO Meter (AZ In-

strument, Китай). До момента доставки в лабораторию пробы хранились в темном месте.

Определение физико-химических показателей в пробах воды выполнено в лаборатории Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва) и лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов (ГЕОХИ РАН, г. Москва) методами титриметрии, ионной хроматографии, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Содержание фульвокислот (ФК) и гуминовых кислот (ГК) определено расчетным методом из содержания растворенного органического углерода, на основе методики предложенной Крайновым и др. [1]. Анализ содержания органического углерода выполнен методом высокотемпературного каталитического окисления в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии ТПУ (г. Томск).

Для оценки форм нахождения химических элементов в изучаемых водах использован программный комплекс Hydrogeo (разработчик М.Б. Букаты, ТПУ), база данных которого была дополнена свободными энергиями образования комплексов металлов с ГК и ФК для стандартных условий. Для пересчета концентраций в моляльные были приняты среднестатистические значения молекулярных масс ФК и ГК для речных вод по данным Г.М. Варшал: 5000 для ФК и 40000 для ГК [1]. При подборе констант комплексообразования учитывалось вещество, из которого выделяли ФК и ГК и pH эксперимента.

При настройке модели в качестве базовых ионов были включены в систему H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , UO_2^{2+} , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , F^- (ФК), H_2O . Кроме базовых ионов в систему были включены ассоциаты (производные от базовых частиц) с условием, чтобы общее количество компонентов, включенных в модель, не превысило 80 (ограничение ПК Hydrogeo). Ввиду ограничения по количеству комплексов для данной задачи было проведено два параллельных расчета по микрокомпонентам, подобранным с учетом конкурентного комплексообразования: микрокомпоненты, включенные в один конкурентный ряд комплексообразования с гумусовыми веществами [4], или, иными словами, конкурирующие друг с другом за право связывания с ФК и ГК, включались в один расчет.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По значению минерализации изучаемые воды является ультрапресными и умеренно пресными

ми. При этом подземные воды и воды искусственных ветландов характеризуются более высокими значениями минерализации, чем воды естественных ветландов. По значения рН воды относятся к кислым и слабокислым. В их катионном составе преобладает Ca^{2+} . Анионный состав изучаемых вод неоднороден: значительную роль в водах естественных ветландов играют компоненты карбонатной системы (HCO_3^- , CO_2), однако в точке опробования P92 преобладает сульфат-ион. Состав подземных вод и вод искусственных ветландов в целом соответствует составу грунтовых вод района оз. Поянху, включая характерные для грунтовых вод бассейнов рр. Ганьцзян и Сюшуй повышенные концентрации CO_2 , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} и соединений азота [5].

Моделирование форм миграции металлов в ПК Hydrogeo показало, что основные катионы (Ca, Mg, Na, K), а также Sr, относящиеся к щелочным и щелочноземельным металлам, мигрируют в форме простых ионов (рис. 2). Данное поведение вполне закономерно: в водах с низкой минерализацией катионы чаще всего мигрирует в форме простых катионов [6]. Кроме того, щелочные и щелочноземельные металлы имеют низкое сродство с органическими лигандами [2, 3]. Большинство из рассмотренных переходных металлов (Mn, Co, Zn, Cd) также мигрируют в форме простых ионов (рис. 2). Однако следует отметить, что в водах искусственных ветландов возрастает роль комплексов Ca и Mg, а также вышеупомянутых переходных металлов с сульфат-ионом (до 6,6 %, табл. 1), также как в точке P92, относящейся к естественным ветландам и характеризующейся повышенными концентрациями сульфат-иона. Что касается комплексообразования с гумусовыми веществами, Mn, Co, Zn, Cd связываются преимущественно с ФК, очевидно, в виду их высоких концентраций в исследуемых водах по сравнению с ГК, с этим же вероятно связана повышенная роль комплексов Mn, Co, Zn, Cd с ФК в водах искусственных ветландов, поскольку в них наблюдаются более высокие концентрации органических веществ по сравнению с остальными объектами исследований. Главными агентами комплексообразования с гумусовыми веществами являются Fe и Cu, при этом почти все железо связывается комплексом $(\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fu})^-$ (рис. 2) и лишь сотые процента приходятся на комплекс FeOHFu^0 . Конкурентный ряд связывания металлов с гумусовыми веществами для вод ветландов района оз. Поянху выглядит следующим образом:



Уран мигрирует главным образом в форме оксидов, гидроксокомплексов и комплексов с карбонат-ионом (табл. 1). При этом следует отметить, что в пробе P92 почти до 4 % возрастает роль комплекса UO_2SO_4^0 , чего не наблюдается в водах остальных объектов исследования. Содержание оксидов урана, гидроксокомплексов напрямую зависит от значений рН, а значит и содержания гидрокарбонат-иона в системе – с ростом рН и концентрации гидрокарбонат-иона возрастает содержание карбонатных комплексов U (рис. 3); в то время как содержание комплекса UO_2SO_4^0 напрямую не связано с концентрацией сульфат-иона, хотя можно отметить уменьшение его содержания с уменьшением рН и содержания гидрокарбонат-иона (рис. 4).

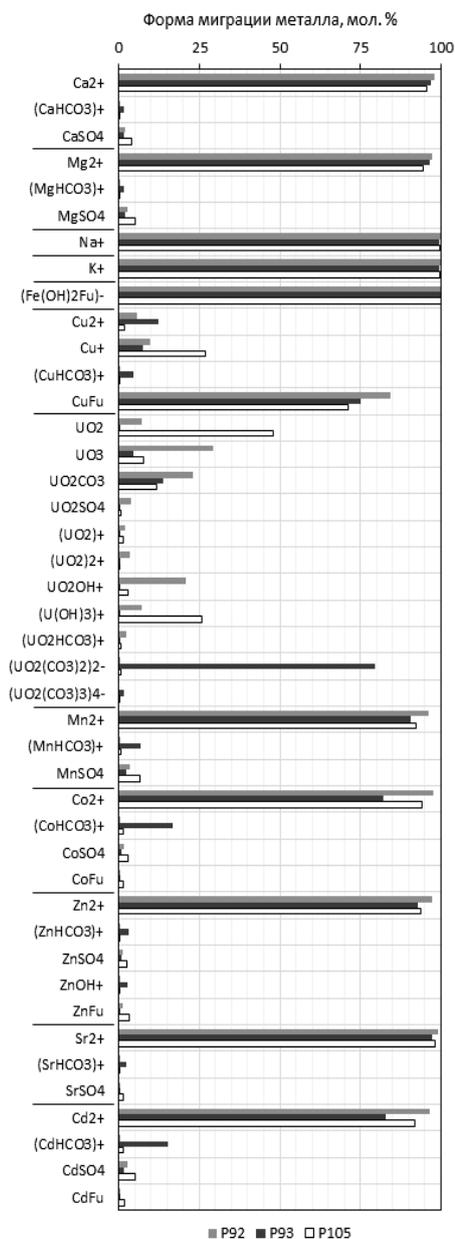


Рис. 2. Распределение металлов по формам миграции (показаны только формы, содержащиеся в количестве более 1 мол. % от общего содержания всех форм миграции данного металла)

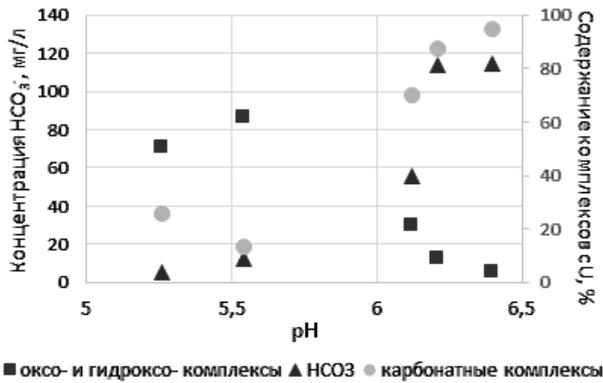


Рис. 3. Зависимость содержания комплексов с U и концентрации гидрокарбонат-иона от pH изучаемых вод

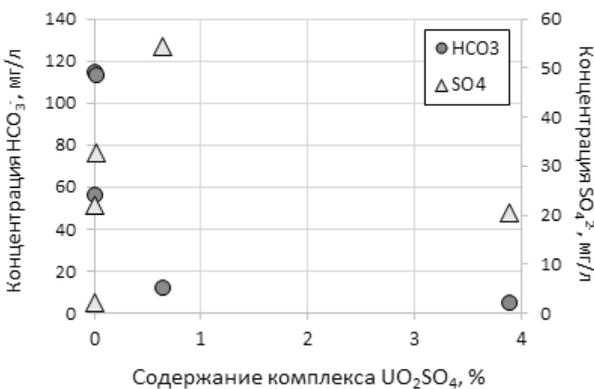


Рис. 4. Зависимость содержания комплекса UO₂SO₄⁰ от концентрации гидрокарбонат-иона от сульфат-иона в изучаемых водах

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование показало, что что большинство рассмотренных химических элементов (Ca, Mg, Na, K, Sr, Mn, Co, Zn, Cd), в низкоминерализованных водах мигрируют в форме простых ионов, лишь в водах с повышенной концентрацией сульфат-иона возрастает роль комплексов с SO₄²⁻. Главными агентами комплексообразования с гумусовыми веществами являются Fe и Cu, хотя и другие рассмотренные металлы имеют свойство мигрировать в виде органо-минеральных комплексов. Для исследуемых вод конкурентный ряд связывания металлов с гумусовыми веществами выглядит следующим образом: Fe>Cu>Zn>Cd>Co>Mn>Mg>Ca>Sr. Уран в исследуемых водах мигрирует главным образом в форме оксидов, гидроксокомплексов и комплексов с карбонат-ионом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (РНФ), проект № 19-77-00014. Анализ содержания органического углерода и полевые работы на территории КНП проведены за счет средств BRICS STI

Framework Programme (проект РФФИ № 18-55-80015, project NSFC № 51861145308).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крайнов С.Р., Шваров Ю.В., Гричук Д.В., Добровольский Е.В., Соломин Г.А., Борисов М.В., Рыженко Б.Н., Матвеева Л.И., Лялько В.И., Швецов В.М. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. – М.: Недра, 1988. – 254 с.
2. Левшина С.И. Роль гумусовых кислот в миграции металлов в речных водах Приамурья // Водные ресурсы. – Т. 42, № 6. – 2015. – С. 635–646.
3. Моисеенко Т.И., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кремлева Т.А. Формы нахождения металлов в природных водах и их комплексообразование с гумусовыми веществами // Доклады академии наук. – Т. 442, № 5. – 2012. – С. 691–695.
4. Моисеенко Т.И., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кремлева Т.А. Формы нахождения металлов в природных водах в зависимости от их химического состава // Водные ресурсы. – Т. 40, № 4. – 2013. – С. 375–385.
5. Солдатова Е.А., Иванова И.С., Дон И., Ли Ц. Химический состав вод заболоченных территорий района озера Поянху (Китай) // Труды XXIV Международного симпозиума студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: Изд-во ТПУ, 2020 [принята к печати].
6. Kolpakova M. and Gaskova O. Major ions behavior during evaporation of Western Mongolian saline lakes // Hydrology Research. – Vol. 49.1. – 2018. – P. 163–176.
7. Lei S., Zhang X.-P., Li R.-F., Xu X.-H., Fu Q. Analysis the changes of annual for Poyang Lake wetland vegetation based on MODIS // Procedia Environmental Sciences. – Vol. 10(C). – 2011. – P. 1841–1846.
8. The Ramsar list. The List of Wetlands of International Importance [Электронный ресурс]. Ramsar : сайт. 2019. URL: <https://www.ramsar.org/sites/default/files/documents/library/sitelist.pdf> (дата обращения: 16.01.2020).

Моделирование процессов набухания в системе вода-порода: теория и эксперимент

Храмченков М.Г.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия, e-mail: mkhramch@gmail.com

Усманов Р.М.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия, e-mail: almightyhero@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрена математическая модель процессов набухания в системе вода-порода. Процесс набухания рассмотрен как для случая фильтрации в полностью водонасыщенных горных породах, так и в горных породах зоны неполного насыщения (например, почвах и грунтах). Проведены экспериментальные исследования процесса набухания. Показано хорошее согласие теоретических и расчетных данных.

Simulation of swelling processes in water-rock systems: theory and experiment

Khramchenkov M.G.,

Kazan Federal University, Kazan, Russia, e-mail: mkhramch@gmail.com

Usmanov R.M.

Kazan Federal University, Kazan, Russia, e-mail: almightyhero@mail.ru

ABSTRACT: The mathematical model of the processes of swelling in the water-rock system is considered. The swelling process is considered both for the case of filtration in completely water-saturated rocks and in rocks of the zone of incomplete saturation (for example, soils and soils). Experimental studies of the swelling process were conducted. Good agreement between theoretical and experimental data is shown.

ВВЕДЕНИЕ

Под набуханием горных пород обычно имеют в виду изменение (если мы говорим о набухании, то увеличение) объема пространства, занимаемого породой, в ходе физического связывания молекул воды минералами горных пород за счет межмолекулярного взаимодействия различной природы (электрического, ван-дер-ваальсового, адсорбционного). Чаще всего набухание горных пород имеет место в случае, когда в горной породе присутствуют минералы группы слоистых алюмосиликатов (глинистые минералы). Горные породы в этом случае относятся соответственно к глинистым горным породам. Глинистые минералы входят также в состав почв, способствуя формированию их вододерживающих свойств. Набухание глинистых пород обусловлено взаимодействием активных центров на поверхности глинистых частиц с молекулами воды и последующим формированием на поверхности моно- или многослойной сетки молекул воды. Учитывая полярный характер молекул воды, наиболее важную роль в процессе набухания будут играть электрически активные центры поверхности глинистых частиц, в частности, катионы-компенсаторы электрического заряда глинистых частиц [1]. Последние за счет формирования гидратной оболочки из молекул воды отделяются от собственно поверхности глинистых частиц, создавая тем самым условия для возникновения осмотического давления и дальнейшего набухания глинистых пород. Таким образом, способность к набуханию связана с гидрофильным характером поверхности глинистых минералов,

слагающих некоторые типы почв, грунтов и горных пород. Частицы глинистых минералов, обладающие большой удельной поверхностью, наиболее активно проявляют гидрофильные свойства. Поскольку набухание – результат гидратации межслоевых промежутков глинистых частиц, то ведет к формированию в породе или грунте рыхлосвязанной воды вокруг глинистых частиц. Молекулы воды уменьшают силы сцепления между ними, раздвигают их и этим вызывают увеличение объема почвы, грунта или горной породы. Частицы почвы, грунта или горной породы, как правило, объединяются в агрегаты, прочность которых обуславливает связность грунта в целом. Набухание тесно связано со связностью почвы, грунта или горной породы, поскольку уменьшение сцепления между частицами грунта ведет к потере связности грунта. Таким образом, набухание почв, грунтов или горных пород может привести к их частичной, а в некоторых случаях и полной дезинтеграции агрегатной структуры породы или грунта. Далее мы будем исходить из предположения, что процесс набухания носит, главным образом, осмотический характер. Причиной, вызывающей осмотическое набухание, является разница в концентрации примесей во внутриагрегатном растворе и в воде, окружающей набухающие агрегаты. Если концентрация внешнего по отношению к набухающим агрегатам раствора меньше суммарной (включающей и гидратированные катионы-компенсаторы электрического заряда глинистых частиц) концентрации раствора, находящегося во внутриагрегатных порах, проис-

ходит набухание породы (оно тем больше, чем больше разница концентрации этих растворов). Если же концентрация внешнего раствора больше концентрации порового раствора, то набухание может не происходить; в этом случае может наблюдаться сжатие породы, подобное тому, какое наблюдается при ее высыхании.

При увеличении объема грунта или горной породы в процессе набухания развивается определенное давление, которое называется давлением набухания.

МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА НАБУХАНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА

Введем обозначения: θ – дилатация, \mathbf{q} – относительная скорость движения флюида в пласте (скорость фильтрации); k – проницаемость, m – пористость, μ – вязкость, p – давление, R – газовая постоянная, T – температура, Q – емкость обменных катионов, V_0 – начальный объем, V_s – объем твердой фазы, W – суммарная нагрузка на горную породу, u_i ($i = x, y, z$) – компоненты вектора смещения среды, ρ_s, ρ_w – плотности твердой фазы и воды соответственно, K, G – упругие постоянные. В работе [2] было показано, что уравнение баланса массы жидкости в полностью насыщенной водой пористой среде с набухающим скелетом в случае, когда изменением плотности связанной воды можно пренебречь, описывается уравнением вида

$$\partial\theta / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{q} = 0 \quad (1)$$

Для закона фильтрации и соотношения для давления набухания имеем

$$\mathbf{q} = -\frac{k}{\mu} \nabla p, \quad k = \frac{k_0 m^3}{(1-m)^2}, \quad k_0 = \text{const} \quad (2)$$

$$RTQ / [V_0(1 + \theta_s) - V_s] = W$$

Связь дилатации и компонент вектора смещения описывается уравнением

$$\theta = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = \text{div} \mathbf{U}, \quad \mathbf{U} = (u_x, u_y, u_z) \quad (3)$$

Для связи напряжений и деформаций в фильтрующей горной породе используется известное реологическое соотношение

$$\left(K + \frac{G}{3} \right) (\nabla(\text{div} \mathbf{U})) + G(\Delta \mathbf{U}) = \nabla(p + (\rho_s + \rho_w)gz). \quad (4)$$

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для подтверждения теории была собрана установка и выработана методика проведения исследований. Установка позволяла отслеживать и фиксировать особенности процесса набухания в ходе эксперимента, во время которого через однородную пористую среду шел радиальный фронт фильтрации и набухания. В эксперименте использовался сухой, не связный грунт с заранее известными характеристиками. Определялись его физические и физико-химические свойства. Искусственно в прозрачной камере формировалась пористая среда с определенными параметрами. В нижней части камеры находилось отверстие, через которое, под постоянным давлением подавалась дистиллированная вода. Фильтрация проходила снизу вверх. На определенных отметках грунт имел горизонтальные маркирующие полосы, при помощи которых фиксировались деформации. Для постоянного наблюдения велась непрерывная фотосъемка с частотой в 1 кадр в минуту. После завершения эксперимента фиксировалось изменение массы модели, для определения поступившей воды. Для определения масштаба на фотографии модель обладала мерной шкалой с шагом в 1 мм. На этапе обработки, помимо остальных данных, определялись количественные значения деформаций и время фильтрации и заданной величины набухания. После решения уравнений и сравнения с экспериментальными данными мы исследовали особенности нашей модели, которые важны для объяснения поведения набухающих глин. Показано, что полученные решения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Ниже изображен вид экспериментальной установки по насыщенной фильтрации в набухающем грунте (рис. 1).

Уравнение, описывающее поведение фронта набухания в этом случае, имеет вид [3]

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{kRTQ \nabla \theta}{2\eta(V_0 - V_s) \left[\frac{V_0 - V_s}{2V_0} + \theta \right]} \right) \quad (5)$$

Это уравнение далее решалось численно и аналитически. Показано, что удастся отыскать точное решение данного уравнения [3]. Далее (рис.2) изображены результаты расчетов и их сравнение с экспериментальными данными. Ниже приводится вид экспериментальной установки по изучению ненасыщенной фильтрации в набухающих и ненабухающих почвах и грунтах (рис. 3).



Рис. 1. Вид экспериментальной установки по насыщенной фильтрации в набухающем грунте

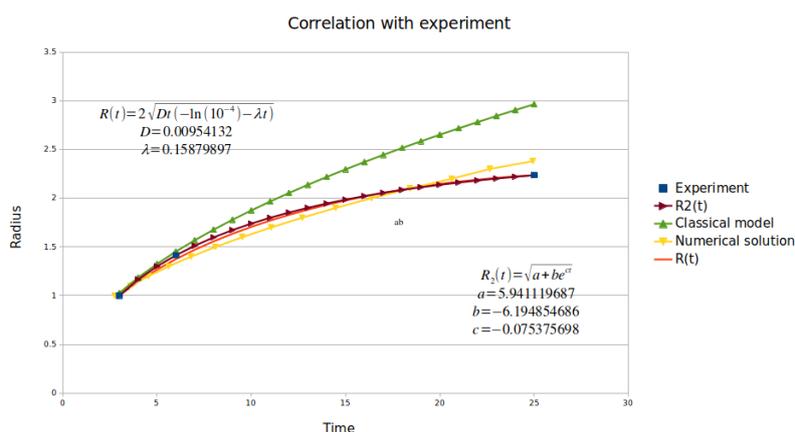


Рис. 2. Сравнение численного и аналитического решения уравнения (5) с экспериментальными данными



Рис. 3. Вид экспериментальной установки по изучению ненасыщенной фильтрации в почвах и грунтах

Изучался процесс капиллярного впитывания в колонках с набухающей почвой и ненабухающим мелкозернистым песком. Для моделирования процесса использовалась модифициро-

ванная формула Вашбурна [4]. Далее (рис.4) изображены результаты экспериментальных исследований.

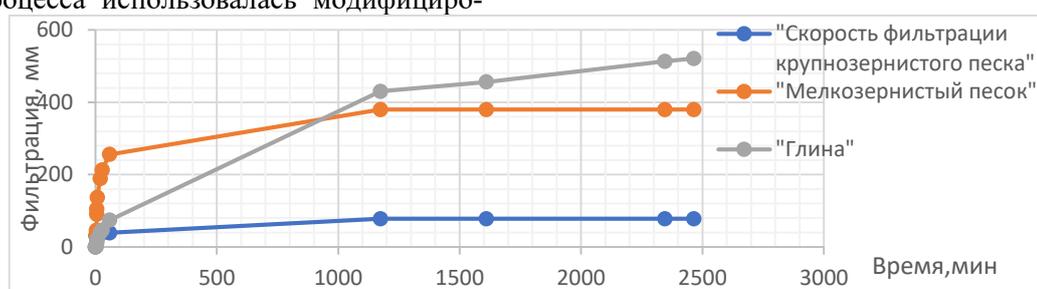


Рис. 4. Динамика изменения высоты капиллярного впитывания в песке (красная и синяя линии) и набухающей почве (серая линия)

Обращает на себя внимание, что на больших временах высота капиллярного подъема в образцах песчаной почвы перестает изменяться в полном соответствии с формулой Лапласа для этого случая (следствием формулы Вашбурна для капиллярной пропитки ненабухающих пористых сред)

$$l_{\infty} = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_0 \rho_w g} \quad (6)$$

Здесь $\sigma, \cos \theta$ - коэффициент поверхностного натяжения и косинус краевого угла смачивания соответственно, g - ускорение силы тяжести, r_0 - радиус пор.

Для набухающих почв формула Вашбурна на больших временах приобретает вид

$$l_{\infty} = \frac{2m_0\sigma \cos \theta}{r_0\rho_w g [A + (A + m_0)\exp(-\chi t)]} \quad (7)$$

$$A = \frac{(\rho_s - \rho_w)gz_0m_0}{RTQ} - 1, \quad \chi = \frac{\beta RTQ}{m_0}$$

Здесь z_0 - высота набивки, m_0 - исходная пористость, β - постоянная скорости набухания [5]. Видно, что соотношения (6) и (7) адекватно описывают поведение кривых капиллярного подъема воды (рис. 4).

ВЫВОДЫ

Разработана математическая модель насыщенной и ненасыщенной фильтрации воды в набухающих пористых средах (почвах и грунтах), которая основана на полученных ранее доказательных представлениях о необходимости использования уравнения баланса массы фильтрующейся жидкости и замыкающих термодинамических соотношений более сложного вида, чем для моделей течений в обычных пористых средах. Это связано с необходимостью учета изменения радиуса поровых каналов за счет набухания и изменения баланса сил, действующих на фильтрующийся поток жидкости. Данная модель реализуют различные варианты режимов течения с обострением и описывают формирование длительно существующих зон с измененной структурой фильтрационного потока. Направление по моделированию фильтрации в набухающих пористых средах является актуальным для различных разделов таких научных дисциплин, как физика почв, механика грунтов, геомеханика. Научный и практический интерес здесь вполне объясним. Дело в том, что фильтрация в набухающих пористых средах играет важную роль при влагопереносе в наиболее плодородных типах почв (черноземах) и формировании их водоудерживающих свойств. В этом случае приходится иметь дело с изменением структуры порового пространства за счет процессов набухания. Это приводит к активизации нового фактора усиления развития неустойчивости фронта пропитки (фактор изменения формы и размеров частиц пористой среды). Получены итоговые уравнения фильтрации в набухающих пористых средах, имеющие важное значение для количественного описания процессов, протекающих в почвах и грунтах, поры которых не однородны по своей структуре и не полностью насыщены влагой (ненасыщенных структурированных пористых средах), представляющее интерес том числе для ряда технологий (в частности, для технологий получения буровых растворов и подготовки строительного сырья). Постановка задачи выполнена для общего случая фильтрации в деформируемой под нагрузкой пористой

среде. Проанализировано поведение насыщенных и ненасыщенных набухающих пористых сред под нагрузкой. Получено уравнение, связывающее объемную деформацию среды с величиной приложенной нагрузки. Проведено сравнение полученных результатов расчетов с экспериментальными данными. Установлено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. Изучен вопрос о влиянии изменения характера упаковки частиц на поведение среды под нагрузкой (механоактивация). В необходимом для замыкания модели уравнении для связи расклинивающего давления, капиллярного давления и приложенной нагрузки учитывается концентрация примесей в фильтрующемся растворе в транспортных порах почв и грунтов, которая влияет на адсорбционную составляющую расклинивающего давления. Таким образом, это позволяет проанализировать влияние химического состава фильтрующегося раствора на набухающие свойства пористой матрицы. Проведено экспериментальное исследование и расчет фильтрации воды в набухающей деформируемой почве в режиме полного насыщения. Эксперименты проводились в специально сконструированном фильтрационном лотке. Найдено аналитическое решение соответствующей краевой задачи, проведено его сравнение с численным решением задачи и экспериментальными данными. Получено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. Отдельно решена задача о капиллярном подъеме воды в набухающей почве по модели Вашбурна. Выполнен эксперимент по капиллярному подъему воды в ненабухающих грунтах и набухающих почвах, продемонстрировано хорошее согласие рассчитанных по модели и полученных экспериментально данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств – М.: ГЕОС. 2013. 576 с.
2. Khranchenkov E., Khranchenkov M. Modeling of non-equilibrium mass-exchange processes in geo systems // *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2016 (86), pp. 1–4.
3. Khranchenkov M.G., Khranchenkov E.M., Usmanov M.R. Non-linear equations of mechanics of swelling and metamorphic processes // *Lobachevskii Journal of Mathematics*, 2019, Vol. 40, No. 12, pp. 2077 – 2083.
4. Washburn E.W. The dynamics of capillary flow // *Phys. Rev.* 1921. V. 17. P.273–283.
5. Храменков М.Г., Храменков Э.М., Петруха В.В. Оценка скорости набухания глинистых пород // *Нефтяное хозяйство*. –10 (2014). – С. 54 – 56.

Экспериментальное подтверждение силы разуплотнения поверхностного слоя воды

Шабалин Л.И.

Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья, Новосибирск, Россия, shabalinli@rambler.ru

АННОТАЦИЯ: На примере простейших экспериментов и моделей показано действие температурной и осмотической составляющей силы разуплотнения поверхностного слоя воды (Т-СРПС и О-СРПС).

Experimental confirmation of the strength of water surface layer decompression

Shabalin L. I.

Siberian research Institute of Geology, Geophysics and mineral resources, Novosibirsk, Russia, shabalinli@rambler.ru

ABSTRACT: The action of temperature and osmotic components of the surface later of water (T-FDSL and O-FDSL) is shown at the example of simplest experiments and models.

Сущность силы разуплотнения поверхностного слоя веществ (СРПС) заключается в том, что в период образования новых участков их поверхностного слоя эти участки разуплотняются и расширяются с силой равной силе температурного расширения для веществ в целом (температурная составляющая – Т-СРПС) и силой осмотического давления для растворенных в них веществ (осмотическая составляющая – О-СРПС) [1-10]. Экспериментальное подтверждение является различным для каждой из этих составляющих СРПС.

Т-СРПС для воды экспериментально подтверждается на примере разбухания в воде обыкновенного гороха. С этой целью я выполнил простейший эксперимент: взял трубку, запаивающую с одного конца, засыпал в нее сухой горох слоем в три сантиметра, залил в вертикально стоящую трубку воды и вставил в нее шток с площадкой для груза в его верхней части таким образом, чтобы он свободно мог двигаться внутри ее. Через сутки разбухший горох приподнял шток с грузом весом на высоту сначала 8мм при весе груза 4,5 кг, в следующем эксперименте - на высоту 3мм при весе груза 12 кг и при последующем эксперименте - на высоту 1мм при весе груза 18 кг (шесть кирпичей). Диаметр штока равен 2 см, значит в соответствии с формулой площади круга эта площадь составляет 3,14 см². Следовательно, давление, создаваемое разбухшим горохом на 1 см² площади подвижного штока при подъеме груза весом 18 кг составляет около 6 кг. Кажется, что эта величина не впечатляет. Однако, если такой горох рассыпать на площади 1 м², т.е. 100х100 см, что равно 10000 см² и затем умножить на число 6 кг, то получится 60000 кг, т.е. 60 т. Это значит, что разбухающий в воде горох на площадке размером 1 м² способен приподнять 4 полностью груженых автомобиля КамАЗ по 15 т каждый. Эта цифра уже весьма впечатляет и свидетельствует о том, что при разбухании гороха создается можно сказать огромная сила.

Практическим подтверждением этого является произошедший еще в довоенное время случай с советским пароходом «Харьков», который вез в трюмах груз гороха. Пароход сел на мель в районе пролива Босфор и получил пробоину. Разбухшим в трюмах горохом этот пароход со стальным корпусом разорвало пополам и потом так две его половинки и транспортировали для сшивания и ремонта.

Второй эксперимент по определению величины действия Т-СРПС воды мною проведен на примере темной слюды – флогопита из Слюдянского месторождения на Байкале. Образец породы с крупным пластинчатым кристаллом флогопита разрезался алмазным диском пополам. Брался один из поперечных срезов породы вместе с кристаллом и смачивался водой так, что промежутки между пластинками слюды насыщались тонкопленочной водой. Воду с поверхности срезанного кристалла стирали так, что она выглядела как сухая ровная поверхность. Затем начинаем сдавливать этот пластинчатый кристалл сверху поперек пластинок металлическим штоком. Сначала при небольшом давлении – 2 кг на срезанной торцевой поверхности кристалла появляются мелкие капельки воды, выдавливаемые из промежутков между пластинками слюды. При увеличении давления до 8 кг капельки воды увеличиваются в количестве и размерах и вся поверхность среза кристалла увлажняется, что заметно по появляющемуся отраженном блеску. При еще большем давлении 15 и более капли воды становятся еще крупнее. При полном снятии давления все капли втягиваются назад в промежутки между пластинками, увлажнение кристалла исчезает и поверхность опять становится сухой. Если повторить эту операцию многократно, то совершенно четко видно, что выдавливание и втягивание капель воды имеет эффект сильной упругой пружины, которая с силой сопротивляется сжатию и с такой же силой разжимается. Причем отчетливо видно, что именно сила втягивания воды в промежутки между пластинками слюды создает эффект действия этой «пружины».

Сами пластинки слюды вследствие своей упругости не могут участвовать в этой процессе, так как они жестко закреплены в объеме кристалла плотно запечатанного в горной породе. Кроме того, вода, попадая в промежутки между пластинками, должна их прогибать вверх навстречу сдавливающему штоку и в этом случае ему еще надо преодолевать и изгиб этих пластинок. Именно, только собственно сила втягивания воды, т.е. Т-СРПС здесь является главной действующей силой, преодолевающей упругость самих пластинок слюды и вес приложенного груза. Причем величина ее сопоставима с той, что наблюдалась в первом опыте, так как здесь в эксперименте применялась аналогичная величина сдавливания.

Экспериментально действие Т-СРПС жидкости можно еще подтвердить следующим образом. Если взять две пластинки из твердого материала и сложить их вместе, предварительно смочив жидкостью (эпоксидной смолой или водой) поверхности контакта. Сжимая рукой эти пластинки, можно видеть, как на торцевой поверхности этих пластинок, где виден зазор между ними, из этого зазора выдавливается жидкость и образует валик, выступающий над зазором. Чем сильнее сжатие, тем выше валик. Но при малейшем ослаблении сжатия этот валик уменьшается и жидкость втягивается назад в зазор. Значит, пленка жидкости сама распирает стенки пластинок. Если бы она этого не делала, то при ослаблении сжатия размер валика выдавливаемой жидкости, а значит, ширина зазора оставались бы без изменения.

Непосредственно проявление Т-СРПС можно наблюдать на примерах смачивания под дождем и разбухания верхней поверхности широкой сухой доски или смачивания топорика с целью его заклинивания в отверстии топора.

Сила, с которой это происходит хорошо известно по справочникам: сосна разбухает с силой 11 кг/см², лиственница – 9,0, дуб – 15,4, береза – 10,4, осина – 8,9 кг/см². Значит древесина разбухает практически с силой в 1,5-2 раза большей, чем горох. Следовательно, она может при разбухании на площадке площадью 1 м² приподнять груз весом 90–120 т, т.е. равный весу 6–8 груженых КамАЗов. Разбухание и сжатие при высушивании древесины происходит на расстоянии 6–8 см на каждый метр.

Просто удивительно, что до настоящего времени мировая наука даже не пыталась объяснить причину возникновения такой силы, так как совершенно очевидно, что известными создаваемыми водой силами – осмосом, капиллярным поднятием, поверхностным натяжением, расклинивающим давлением Дерягина объяснить ее не представляется возможным, поскольку все они являются чрезвычайно слабыми по сравнению с ней.

Механизм возникновения Т-СРПС показан автором на примере ряда простейших моделей: на примере газа, в котором мгновенно появляется перегородка, выдува в снежном сугробе, с использованием понятия о вероятностном контуре свободного пробега молекул, детской погрешки и других. Все эти

модели показывают, что молекулы газа или другие используемые при моделировании частички в процессе хаотического блуждания в объеме стараются распределиться равномерно в пространстве за счет хаотического соударения. Но как только они встречаются на своем пути какую либо ровную поверхность, то все они стремятся оттолкнуться и отскочить прочь от нее, причем тем быстрее, чем ближе они оказываются около этой поверхности. В результате этого наиболее близко расположенные частички наиболее быстро удаляются от этой поверхности, а дальше расположенные от нее удаляются медленнее. За счет этого около поверхности создается разуплотненный приповерхностный слой молекул.

Действие Т-СРПС проявляется повсеместно вокруг нас в виде огромной силы, которую проявляют корни растений и в первую очередь деревьев при своем росте. Их корни легко взламывают асфальт в городах, глубоко проникают в трещины скал, раздвигая с большой силой их огромные блоки, прочно удерживают в трещинах крутых почти вертикальных скал крупные деревья порой более чем в обхват толщиной.

Экспериментальным подтверждением силового воздействия осмотической составляющей силы разуплотнения воды - О-СРПС может являться проведенный мною эксперимент по диффузионному расширению навстречу друг другу двух фронтов одновременно растворяющихся кристалликов перманганата калия. Можно видеть, что эти фронты при взаимной встрече как бы сжимаются, т.е. действуют также, как два упругих резиновых шарика при взаимном их прижимании друг к другу. Интересно, что более высококонцентрированный фронт вдавывается в менее концентрированный фронт, точно также, как более туго надутый шарик стал бы вдавываться в слабее надутый шарик.

Здесь наблюдается полная аналогия с такими разными по упругости шариками. Но упругость шариков создается это силой давления расширяющегося газа. Значит диффузионное расширение фронтов растворенных в воде молекул также обладает определенной силой. Но здесь эта сила проявляется только в виде соответствующей деформации фронтов растворенных молекул. Иначе здесь не может происходить, так как процесс диффузии совершается в пределах определенного неизменного объема воды, молекулы которой сразу же заполняют тот объем, который оставила продвигающаяся молекула растворенного вещества. Однако сами продвигающиеся диффузионные фронты одноименных растворенных молекул проявляют при встрече друг с другом типичные признаки силового осмотического давления.

Следующим подтверждением О-СРПС воды является возникновение под ее действием эффекта, который я назвал микропородиффузионный каталитический эффект, сокращенно МДК эффект. Сущность его заключается в том, что в ультратонких порах (микропорах) шириной меньше двух средних расстояний между молекулами растворенного в жидкости вещества происходят одновременно два процесса: 1) уско-

рение движения этих молекул к выходу из микропор за счет действия О-СРПС как силы выталкивающей молекулы из нее; 2) ускорение химического взаимодействия каждой отдельно растворенной молекулы со стенками микропор за счет более частого соударения с ними. Чем тоньше микропора, тем быстрее эти процессы, тем больше ускоряются химические реакции внутри микропор.

Простейшим экспериментальным подтверждением МДК-эффекта является проведенный мной опыт по коррозии металла. Если поверхность железного диска, тщательно отшлифованного самым мелким абразивным порошком или полированного с целью удаления железной пыли, покрыть тонким слоем воды и затем на нем провести бороздку лезвием бритвы или сделать вмятину острием иглы, то вокруг этих деформированных участков через 2–5 минут появляются симметричные ореолы бурых окислов железа. Причем характерно, что ореол не образуется, если на поверхность металла нанесена только легкая царапина, которая оголяет поверхностный слой, но не производит какой-либо заметной деформации.

Интересно, что прямо над этими ореолами, но уже на поверхности слоя воды появляются тончайшие прозрачные коллоидные пленки окислов железа. Они имеют вид своеобразных зонтиков, плавающих над ореолами на поверхности воды и по конфигурации точно повторяют сами ореолы. По мере увеличения интенсивности окраски ореолов на дне, эти «зонтики» также утолщаются, затвердевают и приобретают светло-буроватую окраску при окончательном высыхании водного слоя. Под микроскопом видно, что эти пленки сложены мельчайшими изотропными сферолитовыми образованиями окислов железа коллоидных размеров.

Из этого эксперимента видно, что наиболее сильной коррозии подвергаются наиболее деформированные участки металла, содержащие тончайшие микропоры и микротрещины. Эти трещины можно наблюдать непосредственно на периферии бороздок и вмятин, где вытесняемый при вдавлении металл вспучивается в виде вала, испещренного микроразрывами. Именно ускорением коррозии внутри этих трещин под действием МДК-эффекта обусловлено быстрое образование окислов железа по периферии деформированных участков.

Подтверждением действия МДК-эффекта также являются эксперименты по химической реакции мрамора с соляной кислотой или по растворению различных минералов [1].

Еще проще и убедительнее подтверждает существование МДК-эффекта следующий опыт. Если в фарфоровую тарелку с водой положить на дно обыкновенные железные предметы – изогнутые скрепку и гвоздь, то можно наблюдать, как через 4–5 часов вокруг тех участков, где эти предметы касаются дна тарелки, появляются бурые окислы железа. Эти окислы покрывают как прилегающие к этим точкам участки дна тарелки, так и окружающие их части самих предметов. Если затем эти предметы убрать,

то будет видно, что непосредственно под ними в самих точках касания и их ближайшем окружении, дно совершенно белое, т.е. чистое от окислов железа, причем на расстоянии примерно соответствующим толщине самих предметов. Также окислы осаждаются и на самих железных предметах в окружении участков их касания с дном. Совершенно очевидно, что коррозия предметов наиболее быстро осуществлялась в пределах тех «микропор» которые образовались в участках соприкосновения железных предметов с дном тарелки, и в то же время образующиеся окислы отсюда наиболее интенсивно выносились за их пределы в окружающее свободное пространство, осаждаясь поблизости. Здесь непосредственным катализатором коррозии явились сами эти «микропоры» в точках касания, а не вещество фарфоровой тарелки. Это можно подтвердить, если провести аналогичные эксперименты, положив скрепку и гвоздь на стеклянную, пластмассовую или другую поверхность, смоченную водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шабалин Л.И. Микропородиффузионный физический эффект. Экспериментальное подтверждение гипотезы и роль в образовании магматических пород и рудных тел // Изв. вузов. Сер. Геология и разведка. 1995. № 1. С. 55–63.
2. Шабалин Л.И. Геологический пример механизма диффузионного флюидозамещения при зарождении магматически подобных жильных месторождений // Изв. вузов. Сер. Геология и разведка. 1997. № 1. С. 79–89.
3. Шабалин Л.И. Сила разуплотнения поверхностного слоя воды как фундаментальное явление природы, создающее обмен веществ (заявка на открытие). Новосибирск: СНИИГГиМС, 2000. 151 с.
4. Шабалин Л.И. Сила разуплотнения поверхностного слоя жидких, твердых и газообразных веществ. Новосибирск: СНИИГГиМС, 2001. 192 с.
5. Шабалин Л.И. Сила разуплотнения поверхностного слоя воды и ее роль в геологических процессах. Новосибирск: СНИИГГиМС, 2003. 254 с.
6. Шабалин Л.И. Введение в молекулярную физику поверхности. Новосибирск: СНИИГГиМС, 2007. 256 с.
7. Шабалин Л.И. Поверхностные и собственно наноструктуры жидких, твердых и газообразных веществ. Новосибирск, СНИИГГиМС, 2009. 315 с.
8. Шабалин Л.И. Действительно ли существует сила разуплотнения поверхностного слоя веществ (сила Шабалина)? Новосибирск: СНИИГГиМС, 2010. 165 с.
9. Шабалин Л.И. Генезис агатов, гидротермальных месторождений и гранитоидных магматических пород как результат действия СРПС. Новосибирск: СНИИГГиМС, 2013. 292 с.
10. Шабалин Л.И. Движущие силы природы и стратегия выживания человечества. Новосибирск: СНИИГГиМС, 2015. 294 с.

7. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА – ПОРОДА

DOI.10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-320-323

Геологические и гидрогеологические закономерности нефтегазообразования рифтогенных впадин Восточного Забайкалья

Барабашева Е.Е., Пикатова М.В.

Забайкальский государственный университет, Чита, Россия, E-mail: barabasheva@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В работе, согласно гидрогеологическим поисковым критериям, рассмотрены Ононская и Читино-Ингодинская рифтогенные впадины, как потенциальные источники углеводородного сырья.

Barabasheva E. E., Pikatova M. V.

Zabaykalsky state University, Chita, Russia, E-mail: barabasheva@mail.ru

ABSTRACT: According to hydrogeological search criteria, the Onon and Chitino-Ingodinskaya rift basins are considered as potential sources of hydrocarbon raw materials.

ВВЕДЕНИЕ

Наличие любых месторождений углеводородного сырья определяют следующие условия: присутствие нефтепроизводящих пород, богатых органическими веществами; присутствие пористых пород (коллектора), которые пропитаны нефтью и являются ее вмещителями; благоприятные тектонические структуры; наличие нефтепроницаемой кровли над пластами нефтеносных пород. Рифтогенные угленосные впадины Забайкалья полностью соответствуют вышеприведенным условиям.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рассмотрение геологического строения рифтогенных впадин Забайкалья свидетельствует о том, что наиболее перспективными являются межгорные тектонические впадины, где в нижних горизонтах присутствуют соленоводные осадки глинисто-известкового состава, сверху перекрытые мощной песчано-глинистой, нередко угленосной, толщей. Подтверждением этого может служить открытие в окрестностях с. Мангут месторождения нефтяных битумов с содержанием – 3-10%. Эти битумы относятся каустобиолитам нефтяного ряда. О закономерностях нефтегазообразования рифтогенных впадин Восточного Забайкалья свидетельствует повышенная степень битуминизации органического вещества и прослой бурых и каменных углей, говорящих о параллельно протекающих процессах углефикации и битуминизации. По-видимому, здесь имеет место два типа нефти и углеводородного сырья – ювенильный, поступающий из глубинных недр, и органогенный, сформировавшийся в осадочных толщах.

Наиболее перспективными среди рифтогенных впадин Забайкальского края являются Читино-Ингодинская и Ононская впадины.

Гидрогеохимические показатели Ононской впадины включают гидрокарбонатно-натриевый тип подземных вод с общей минерализацией до 1 г/л, иногда встречаются солоноватые воды с минерализацией до 5 г/л [2,3].

В Читино-Ингодинской впадине подземные воды по химическому составу относятся к гидрокарбонатному типу. Минерализация вод низкая, наблюдается её незначительное увеличение и изменение состава от поверхности по оси бассейна к зоне «застойного режима» [5].

Сравнение этих рифтогенных впадин проводилось по данным фондовых материалов с использованием разработанной системы эволюционно-генетических гидрогеологических критериев прогноза нефтегазоносности седиментационных бассейнов по Ю.А. Зытнеру [4]. Сравнительные характеристики впадин представлены в таблицах 1 и 2.

Таким образом, из вышеприведенных таблиц следует, что гидрогеологические критерии для Ононской впадины являются более благоприятными для нефтеобразования [1]. Об этом свидетельствует тип подземных вод (гидрокарбонатно-натриевый, сульфатно-натриевый, хлоркальциевый), высокая концентрация органического вещества ($C_{орг}$) как в породах, так и в растворенном состоянии, метановая газификация. Для впадины имеется один цикл седиментации и закрытый характер инфильтрационной стадии, локальное аномально высокое пластовое давление. Метаморфизация средняя с коэффициентом rNa/rCl менее 0,73. Доля уплотнения глинистых пород более 25%.

Для Читино-Ингодинской впадины условия нефтеобразования менее благоприятны [1]. Свидетельство этого - наличие пресных вод гидрокарбонатно-магниевого и гидрокарбонат-

но-натриевого типа с минерализацией до 1 г/л. Для впадины имеется один цикл седиментации, литологический и фациальный состав седиментационного бассейна – терригенно-карбонатный на стадии раннего диагенеза. Характер ин-

фильтрационной стадии открытый с низким содержанием йода, брома и аммония. Динамика погружения и отжатия вод - неравномерная.

Таблица 1. Эволюционно-генетические гидрогеологические критерии прогноза нефтегазоносности седиментационного бассейна Ононской впадины

| Критерии | Условия нефтегазоносности | |
|---|---|--|
| | благоприятные | малоблагоприятные |
| Генетические | | |
| Структура СБ по водоносным комплексам и гидрогеологическим этажам | | Моногенная – отсутствие изолированных гидрогеологических бассейнов внутри СБ |
| Количество циклов седиментации | 1 | |
| Расчлененность разреза осадочного чехла | Соответствие гидрогеологических комплексов одному циклу седиментации | |
| Литологический и фациальный состав осадочного выполнения СБ | Терригенные | |
| Стадии диагенеза – отжатия вод | | Диагенез и ранний катагенез (пластово-поровые и пластово-трещинные воды) |
| Доля уплотняющихся глинистых пород в осадочном выполнении СБ | Более 25% | |
| Перспективная оценка | Условия нефтегазоносности зависят от зрелости и истории развития гидрогеологических систем СБ | |
| Эволюционно-динамические | | |
| Характер инфильтрационной стадии | Закрытые, закрытые по нижним горизонтам для юрско-мелового гидрогеологического этажа | |
| Динамика погружения пород и отжатия из них вод: - <i>во времени</i> - <i>по площади бассейна</i> | Относительно равномерная | |
| | Неравномерная, наиболее интенсивная в центральных частях СБ | |
| Перспективная оценка | Условия нефтегазоносности зависят от закрытости водоносных комплексов | |
| Газогидрогеохимические | | |
| Тип подземных вод | Хлоркальциевый | Гидрокарбонатно-натриевый, сульфатно-натриевый |
| Тип водорастворенных газов | Метановый, азотно-метановый с повышенной газонасыщенностью | |
| Состав и количество Сорг | По свитам: бырчинская - 10,5%, тургинская - 42,1%, мангутская - 47,4%. По литологическим разностям: аргиллиты - 35,6%, алевролиты - 24,6%, песчаники - 17,6%, конгломераты и брекчии - 21,9%. | |
| Состав и количество водорастворенного органического вещества | Сорг > 3,0 мг/л, повышенное содержание ОВ в толщах бассейна | |
| Состав и количество водорастворенных биогенных элементов | | J < 4,0 мг/л, Br < 50,0 мг/л, низкое содержание аммония |
| Минерализация вод | M > 150 г/л | |
| Метаморфизм вод | rNa/rCl < 0,73 | |
| Гидрогеологическая закрытость | Локальное аномально высокое пластовое давление | |
| Перспективная оценка | Условия нефтегазоносности улучшаются по мере увеличения водорастворенных биогенных, органических компонентов, углеводородной газонасыщенности вод, минерализации, гидрогеологической закрытости недр и метаморфизма вод | |

Таблица 2. Эволюционно-генетические гидрогеологические критерии прогноза нефтегазоносности седиментационного бассейна Читино-Ингодинской впадины

| Критерии | Условия нефтегазоносности | |
|---|---|--|
| | благоприятные | малоблагоприятные |
| Генетические | | |
| Структура СБ по водоносным комплексам и гидрогеологическим этажам | | Моногенная – отсутствие изолированных гидрогеологических бассейнов внутри СБ |
| Количество циклов седиментации | 1 | |
| Расчлененность разреза осадочного чехла | Соответствие гидрогеологических комплексов одному циклу седиментации | - |
| Литологический и фациальный состав осадочного выполнения СБ | | Терригенно-карбонатные |
| Стадии диагенеза – отжатия вод | | Диагенез и ранний катагенез |
| Доля уплотняющихся глинистых пород в осадочном выполнении СБ | Более 25% | |
| Перспективная оценка | Условия нефтегазоносности зависят от зрелости и истории развития гидрогеологических систем СБ | |
| Эволюционно-динамические | | |
| Характер инфильтрационной стадии | | Открытые |
| Динамика погружения пород и отжатия из них вод: - <i>во времени</i> | | Неравномерная, прерывистая |
| - <i>по площади бассейна</i> | | Равномерная, наиболее интенсивная в краевых открытых частях бассейна |
| Перспективная оценка | Условия нефтегазоносности зависят от закрытости водоносных комплексов | |
| Газогидрогеохимические | | |
| Тип подземных вод | | Гидрокарбонатно-натриевые и магниевые |
| Тип водорастворенных газов | Метановый, азотно-метановый с повышенной газонасыщенностью | |
| Состав и количество Сорг | По свитам: улангинская -3,99%, тургинская – 16,08%. По литологическим разностям: аргиллиты – 16,1%, песчаники- 5,79%, известняки – 0,81%. | |
| Состав и количество водорастворенного органического вещества | Сорг > 3,0 мг/л, повышенное содержание ОВ в толщах бассейна | |
| Состав и количество водорастворенных биогенных элементов | | J < 4,0 мг/л, Вг < 50,0 мг/л, низкое содержание аммония |
| Минерализация вод | | M < 20,0 г/л (0,1 г/л) |
| Метаморфизм вод | $r_{Na/rCl} < 0,73$ | |
| Гидрогеологическая закрытость | Локальное аномально высокое пластовое давление | |
| Перспективная оценка | Условия нефтегазоносности улучшаются по мере увеличения водорастворенных биогенных, органических компонентов, углеводородной газонасыщенности вод, минерализации, гидрогеологической закрытости недр и метаморфизма вод | |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно гидрогеологическим поисковым критериям обе рифтогенные впадины можно рас-

смаивать, как потенциальный источник углеводородного сырья.

Для дальнейших поисков нефти и газа на территории Ононской и Читино-Ингодинской впадин рекомендуется провести комплекс геолого-

разведочных исследований, включающий: 1) использование геотермодинамических и геохимических методов; 2) проведение детального геологического и геофизического картирования поднадвиговых структур; 3) проведение сейсмических исследований на самых перспективных поднадвиговых структурах; 4) при получении положительных результатов применить заложение глубинного колонкового бурения. Выполнение вышеперечисленных задач поможет составить прогнозную карту Забайкальского края на углеводородное сырье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вагин, С.Б. Нефтегазовая гидрогеология / С.Б. Вагин. – Москва: Недра, 1992. – 208 с.
2. Геологический отчет о результатах колонкового бурения в Ононской впадине по работам 1965-1967 гг. Том 1. – ЧГУ, 1968. ТГФ «Читагеология», 1968.
3. Дмитроченко Н.К., Семин В.И. и др. – Геологическое строение верхнего течения р. Онон /Отчет о геолого-съёмочных и поисковых работах масштаба 1:50000, проведенных Мангутской партией в 1962-1963г. ТГФ «Читагеология», 1963.
4. Зытнер, Ю.И. Эволюционно-генетические гидрогеологические критерии прогноза нефтегазоносности седиментационных бассейнов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2006. – Т. 1. – С. 324-336.
5. Отчет Кыринской гидрогеологической партии о проведении гидрогеологической съемки масштаба 1:200000 на площади листа М-49-XXIII в 1963-1965 гг. – Фонды ЧГУ, 1966.

Особенности формирования рудообразующего флюида золоторудного месторождения Сухой Лог

Брюханова Н.Н., Бычинский В.А., Будяк А.Е., Чудненко К.В.

Институт геохимии Сибирского Отделения Российской Академии Наук им. А.П. Виноградова, Иркутск, Россия, E-mail: nnb@igc.irk.ru

АННОТАЦИЯ: Рассмотрены условия формирования рудообразующего флюида на месторождении Сухой Лог (Восточная Сибирь). Методами физико-химического моделирования установлены соотношения флюид/порода - 0,2, а также Т-Р условия (температурах ~330-390°C и давлениях 250-1500 бар) при которых достигалась максимальная насыщенность флюида рудной компонентой – золотом. В качестве стандартного состава рудообразующего флюида использован состав газовой-жидких включений минералов сульфидно-кварцевых прожилков.

The specifics of the formation of ore-forming fluid of the Sukhoi Log gold deposit

Bryuhanova N. N., Bychinskij V. A., Budyak A. E., Chudnenko K. V.

Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia

ABSTRACT: The conditions for the formation of an ore-forming fluid at the Sukhoi Log deposit (Eastern Siberia) are considered. Using the methods of physicochemical modeling, the fluid / rock ratios (0,2), the TP conditions (330-390°C, 250-1500 bar) (under which the maximum saturation of the fluid with the ore component — gold were established. The reference sample SLG-1 was referred to as the composition of ore. The composition of gaseous-liquid inclusions in the minerals of sulfide-quartz veinlets was taken as the standard for ore-forming fluid.

ВВЕДЕНИЕ

Месторождение Сухой Лог расположено в центре Байкало-Патомского нагорья и приурочено к центральной части Сухоложской запрокинутой антиклинали, осложняющей более крупную Маракано-Тунгусскую синклиналь в пределах Бодайбинского синкленория. Район сложен мощной толщей рифей-вендских пород терригенно-карбонатного состава, накопление которых происходило в условиях пассивной континентальной окраины Сибирского кратона. В литературе широко освещены вопросы о геологических и геохимических особенностях оруденения [1-4]. Существует две основных гипотезы происхождения месторождений «сухоложского» типа: постмагматически-гидротермальная и метаморфогенно-гидротермальная. Согласно первой, привнос золота и сопутствующих металлов связан со становлением постметаморфических интрузий, в качестве которых выступают как гранитоиды, так и гипотетические базитовые комплексы, залегающие на глубине [1, 6, 7, 11]. Согласно второй, рудообразующие растворы генерировались при региональном метаморфизме металлоносных углеродистых толщ, а последующие интрузии, имели лишь косвенное влияние [7]. Поэтому основная цель работы - методами физико-химического моделирования определить Т-Р условия формирования рудоносного флюида, чтобы в последующем оценить возможность образования рудообразующего флюида из вмещающих пород.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для проведения расчетов за состав руды был принят состав СЛГ-1. В качестве эталона сравнения был принят состав газовой-жидких включений из минералов сульфидно-кварцевых прожилков, гомогенизирующийся в жидкость при 210 – 350 °С и 237 -190 бар содержащую NaCl, гидрокарбонат, газ CO₂ с примесью метана и азота [14]. Сформированная модель включала 25 независимых компонента: Ag, Al, As, Au, C, Cl, Cu, Ca, F, Fe, H, K, Mg, Mo, N, Na, Ni, O, P, Pb, S, Si, Ti, Zn, \bar{e} , 167 минеральных фаз, 27 газов и 504 компонента водного раствора. Термодинамические свойства фаз взяты из [10, 12, 13]. Расчеты выполнены с помощью ПК «Селектор» [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе исследования определялось соотношение флюид/порода (взаимодействия флюида (H₂O + CO₂ + CH₄) с с рудой (СЛГ-1) при Т,Р-условиях соответствующих гомогенизации газовой-жидких включений в жидкость - 350С и 237 бар (рис.1)

Предварительные расчеты показали, что максимальное насыщение флюида золотом при 350°C и 237 бар (рис.1) происходит при соотношениях флюид/порода 0,05-0,5.

Поэтому все последующие расчеты осуществлялись при соотношении 0,2 – среднем значении. По данным Дубиной (2014), величиной отношения W/R (флюид/порода) обеспечивающей образование жильных тел месторождения

является 0,046-0,226, вероятно образование прожилков протекало при таком же соотношении флюид/порода [5].

На следующем этапе рассчитывался состав флюида при Т,Р условиях, от характерных для прогрессивного регионального метаморфизма (Т ~ 380°C, Р > 3 кбар) [8]) до пострудных (Т = 210°C, Р = 150-190 бар) (рис. 2).

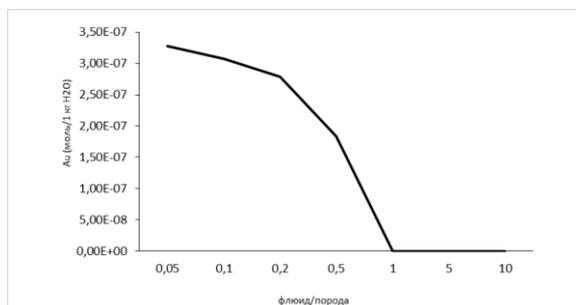


Рис. 1. Количества Au (моль/1кг H₂O) во флюиде

Максимальное насыщение флюида золотом (от 1,1768E-07 до 7,4807E-07 моль/1 кг H₂O) происходит при температурах ~330-390°C и давлениях 250-1500 бар. Максимальное содержание - 1,1207E-06 моль/1 кг H₂O, достигаемое при 400 °C и 250 бар, вызывает сомнение, поскольку раскрытие системы сопровождалось постепенным снижением давления. Все рассчитанные содержания золота во флюиде (1,1768E-07 до 7,4807E-07 моль/1 кг H₂O) сопоставимы с содержанием Au, обнаруженных в газовой-жидких включениях - 1,02E-07 моль/1 кг H₂O. Из чего можно сделать вывод о Т, Р - условиях формирования рудообразующего флюида. Газовая фаза представлена H₂O, CO₂, N₂, H₂S, H₂, HF, CH₄, минеральный состав - Ap, Mgs, Mnt, Pl, Ms, Pg, Apy, Csp, Dol, Gn, Hem, Qz, Au, Pm, Arg, Fl, Py, Sp. pH варьировало от 4,7 до 5,6. Основными формами нахождения Au во флюиде - AuHS⁰ Au(HS)₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных расчетов можно сделать следующий вывод: образование рудообразующего флюида могло происходить при температурах ~330-390°C и давлениях 250-1500 бар при соотношении флюид/порода 0,2

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буряк В. А., Хмелевская Н. М. Сухой Лог - одно из крупнейших золоторудных месторождений мира (генезис, закономерности размещения оруденения, критерии прогнозирования). - Владивосток: Дальнаука, 1997. - 155 с.
2. Викулова Л.П., Ожогина Е.Г., Дубинчук В.Т., Викулова Е.А. Минералогическо-геохимические критерии золотосульфидных руд Бодайбинского района (Иркутская область) // Благородные и редкие металлы

Сибири и Дальнего Востока. Иркутск: Изд-во инта географии СО РАН, 2005. - Т. 1.- С. 122-127.

3. Вуд Б.Л., Попов Н.П. Гигантское месторождение золота Сухой Лог (Сибирь) // Геология и геофизика. - 2006.-Т. 47.- № 3. - С. 315-341.

4. Гаврилов А.М., Кряжев С.Г. Минералогическо-геохимические особенности руд месторождения Сухой Лог // Разведка и охрана недр. - 2008. - № 8.- С. 3-16.

5. Дубинина Е. О., Чугаев А. В. , Иконникова Т. А., Авдеев А. С., Якушев А. И. Источники вещества и флюидный режим формирования кварц-карбонатных жил на месторождении золота Сухой Лог, Байкало-Патомское нагорье. // Петрология. - 2014.- Т.22. - № 4. - С. 347-379

6. Коткин В.В. Металлогеническое районирование, критерии прогноза и модель формирования золотого оруденения одного из рудных районов Восточной Сибири // Геология и полезные ископаемые юга Восточной Сибири. - Иркутск. - 1984. - С. 1-20.

7. Немеров В.К., Спиридонов А.М., Развозжаева Э.А., Матель Н.Л., Будяк А.Е., Станевич А.М. Основные факторы онтогенеза месторождений благородных металлов сухоложского типа // Отечественная геология. - 2005. - № 3. - С. 17-24.

8. Петров Б.В., Макрыгина В.А. Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма. Новосибирск: Наука. - 1975. - 342 с.

9. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложение. - Новосибирск: «Гео». - 2010. - 283 с.

10. Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W, Bird D.K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals // Amer. J. Sci. - 1978. - vol. 278A. -P. 1-229.

11. Large, R.R., Maslennikov, V.V., Robert, F., Danyushevsky, L., Chang, Z., 2007. Multi-stage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena Goldfield, Russia. // Economic Geology - 2007.-V.102. - P. 1233-1267.

12. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // J. Nat. Chem. Lab. Indust. - 1988. - V. - 60. -P. 27-121.

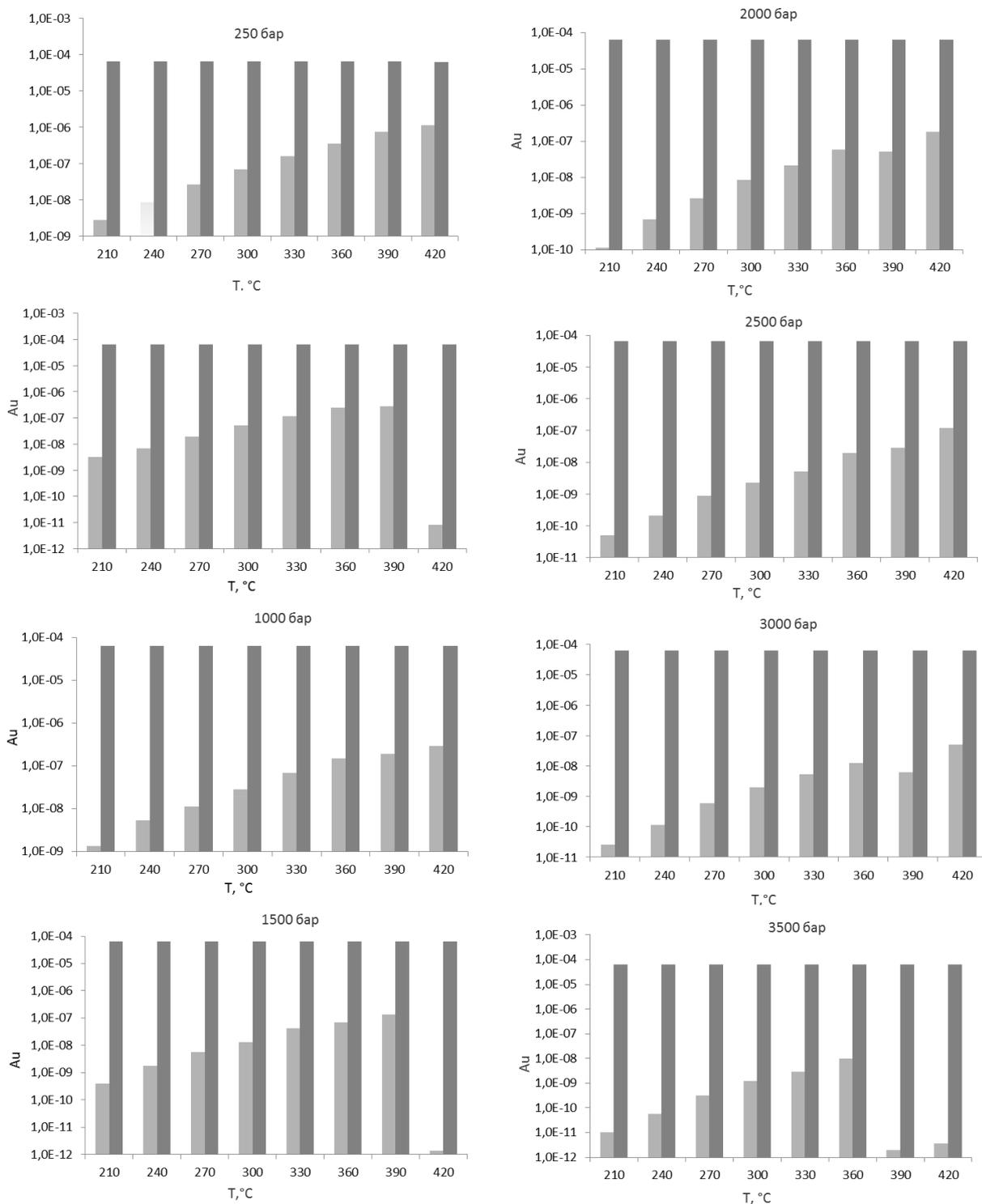
12. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. - N.Y.: McGraw-Hill Book Company. - 1977. - 592 p.

13. Slg-1 (black shale powder) (http://georem.mpchemainz.gwdg.de/sample_query (29.01.2020)).

14. Yudovskaya, M.A., Distler, V.V., Prokofiev, V.Y., Akiniev, N.N., Gold mineralization and orogenic metamorphism in the Lena Province of Siberia as assessed from Chertovo Koryto and Sukhoi Log deposits, Geoscience Frontiers// Geoscience Frontiers. - 2016. - V. 7. - №3. - P. 453-481.

Таблица 1. Содержание Au во флюиде (моль/1 кг H₂O) в зависимости от T (°C) и P (бар)

| T, °C | P, бар | | | | |
|-------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | 250 | 500 | 1000 | 1500 | 2000 |
| 300 | 6,9955E-08 | 5,1382E-08 | 2,8962E-08 | 4,2084E-08 | 2,1256E-08 |
| 330 | 1,6118E-07 | 1,1768E-07 | 6,8821E-08 | 7,0279E-08 | 5,8654E-08 |
| 360 | 3,4728E-07 | 2,5195E-07 | 1,4794E-07 | 1,3322E-07 | 5,2275E-08 |
| 390 | 7,4807E-07 | 2,7127E-07 | 1,9423E-07 | 1,3653E-12 | 1,8328E-07 |
| 420 | 1,1207E-06 | 8,1231E-12 | 2,9049E-07 | 4,2084E-08 | 2,1256E-08 |



■ - твердой фазе (моль/5 кг породы); □ - флюиде (моль/1 кг H₂O);

Рис. 2. Распределение Au между твердой фазой и флюидом

Рифтогенное единство ультрапресных вод и углеводородов Байкальского региона

Диденков Ю.Н., Проскурякова З.В.

Иркутск, Россия, E-mail: Sphira@rambler.ru

Хаустов В.В.

Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия

Мартынова М.А.

Санкт-Петербург, Россия

Черенева В.А.

Иркутская нефтедобывающая компания, Иркутск, Россия

АННОТАЦИЯ: В выполняемых исследованиях обосновывается существование в рифтовых геодинамических условиях источника возобновляемых ультрапресных вод и углеводородов. Исследования осуществляются на основе разработанных принципов структурно-гидрогеологического анализа и результатов имитационного термодинамического моделирования с использованием программного комплекса «Селектор». Основная выявленная закономерность позволяет сделать вывод о том, что наиболее необходимые человечеству исследуемые природные ресурсы обязаны своим происхождением одним и тем же геологическим процессам, сопровождающим современную дегазацию планеты.

Riftogenic unity of ultra-fresh waters and hydrocarbons of the Baikal region

Didenkov Yu.N., Proskuryakova Z.V.

Irkutsk, Russian Federation, E-mail: Sphira@rambler.ru

Haustov V.V.

Southwestern State University, Kursk, Russian Federation

Martynova M.A.

St. Petersburg, Russian Federation

Chereneva V.A.

Irkutsk oil company, Irkutsk, Russian Federation

ABSTRACT: The performed studies substantiate the existence of a source of renewable ultrapress water and hydrocarbons in rift geodynamic conditions. The studies are carried out on the basis of the developed principles of structural and hydrogeological analysis and the results of thermodynamic simulation using the Selector software package. The main revealed regularity allows us to conclude that the most studied natural resources necessary for mankind owe their origin to the same geological processes that accompany modern degassing of the planet.

ВВЕДЕНИЕ

Вода и углеводороды в настоящее время – главные природные ресурсы. Нет таких аспектов существования человечества, которые не нуждаются в их потреблении. Сегодня с полным основанием следует говорить о фундаментальной ценности воды, поскольку она является незаменимым и не заменяемым ресурсом. При этом ни экономика, ни сама жизнь не могут существовать без нее. Не менее потребляемым ресурсом выступают углеводороды с широким спектром их использования. В то же время обострение дефицита пресной воды в настоящее время стало касаться значительной части населения Земли, а результативное проведение геологоразведочных работ на нефть и газ нуждается в коренной смене взглядов на их происхождение и локализацию.

Современный период характеризуется активной подготовкой научной революции по смене органической парадигмы нефтегазовой геологии в нашей стране на теорию неорганического происхождения нефти, заложенную вели-

кими российскими и советскими учеными: Д.И. Менделеевым, Н.А. Кудрявцевым, Б.В. Порфирьевым, П.Н. Кропоткиным и их последователями. Сегодня формулируются современное звучание теории глубинного абиогенно-мантийного происхождения нефти и газа, и, основанные на глубинных генетических критериях нефтегазообразования, методы прогнозирования нефтегазоносности недр, технологий поисков, разведки и освоения глубинной нефти.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Байкальский регион в общепланетарном масштабе обладает уникально пресноводной гидросферой, включая ее центральное звено – озеро Байкал. Запасы пресной воды только в озере составляют 19% мировых и 90% российских. В то же время в число уникальных характеристик озера входят природные выходы нефти и газа в шельфовой зоне, а также открытия все новых и новых районов присутствия в донных отложениях газовых гидратов. Основ-

ные очаги проявления углеводородов – высачивания нефти на мысе Горевой Утес и мысе Толстый; газовый сип на Посольской банке. Исследования Лимнологического института СО РАН показали, что здесь разгружаются и глубинные воды. В кернах донных отложений обнаружены узлокализированные каналы, содержащие подземные воды, значительно отличающиеся по составу от поровых вод вмещающего осадка в том же интервале. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что на дне Байкала как совместно с углеводородами, так и отдельно, происходит разгрузка глубинных вод. Очаги разгрузки приурочены к зонам активных разломов фундамента впадин и их горного обрамления («плечей» рифта).

Приуроченность региона к одноименной рифтовой зоне обуславливает исследование особенностей формирования уникальных гидрогенных и углеводородных систем с позиций дегазационной теории Земли и флюидной геодинамики, являющихся ведущими процессами, объединяемыми понятием рифтогенез. Комплекс современных исследований глобальной дегазации Земли может быть представлен в следующем виде (рис. 1). Он включает и происхождение рассматриваемых в настоящем сообщении продуктов Байкальского рифтогенеза – возобновляемых ресурсов ультрапресных вод и углеводородов.



Рис. 1. Современные направления исследований глобальной дегазации Земли

Байкальская рифтовая зона занимает протяженный (более 2500 км) S-образный участок на востоке евразийского континента от Северной Монголии до отрогов Алданского щита и Станового хребта (Россия). В геоморфологическом отношении – это система чередующихся впадин и хребтов (от Бусийнгольской до Токкинской). В тектоническом отношении регион является подвижным поясом земной коры, начавшим свое развитие в архее-протерозое и продолжающим его в настоящее время, о чем свидетельствуют четвертичные вулканические образования и повышенная сейсмическая активность, а также современная гидротермальная деятельность.

Выполняемые исследования основываются на принципах структурно – гидрогеологического анализа (Степанов, 1989; Диденков, 1997, 2005). Развивая принципы анализа с позиций дегазационной теории и флюидной геодинамики, его современное содержание представляется следующим: 1) исследование происхождения и развития гидрогеологических структур; 2) определение генетического облика и эволюции

состава природных вод; 3) проведение структурно-гидрогеологического районирования на основе установленных закономерностей формирования подземных вод; 4) выявление гидрогеологических структур, благоприятных для локализации месторождений подземных вод различного целевого использования; 5) разработка современных методов решения водно-экологических проблем. Структурно-гидрогеологический анализ предусматривает всестороннее изучение состава природных вод, сопровождающееся имитационным компьютерным термодинамическим моделированием процессов их образования и эволюции.

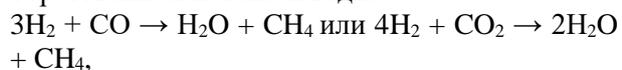
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Большой фактический материал свидетельствует о том, что глубоким разломам в рифтовых зонах свойственны низкоминерализованные воды. Современным рифтовым структурам и их палеоаналогам (рифты Байкальский, Момский, Западно-Сибирской плиты, срединно-океанических хребтов) характерны инверсионные

гидрогеохимические разрезы. В частности, это отчетливо прослеживается по глубоким скважинам в пределах Усть-Селенгинской впадины Байкальского рифта, где минерализация подземных вод может снижаться до 0,13 г/дм³ на глубине более 1750 метров, а содержание водорода в газовой фазе достигать 100% [1]. Кроме того, установлено, что к рифтогенным системам фундамента Западно-Сибирской плиты (Обь-Пуровская и Уренгой-Тазовская) приурочены как зоны опреснения подземной гидросферы, так и располагающиеся в осадочном чехле крупнейшие газовые месторождения. Современные гидротермы рифтов (Исландия, Байкальский рифт, Восточно-Африканская рифтовая система, рифтовая зона Фэнвэй и др.) в отличие от гидротерм зон субдукции, также пресноводны. Не согласован и солевой баланс вод оз. Байкал. Величина минерализации воды озера (0,096 г/дм³) ниже средней минерализации впадающих в него рек (0,117 г/дм³). Объем ультрапресного ювенильного питания оценен в 17,5 км³/год, что соответствует примерно 30% от общего стока из озера через р. Ангару [2].

Вышеизложенные факты, как и значения изотопного соотношения гелия (~9·10⁻⁶), не укладываются в схему образования пресной гидросферы только за счет атмосферных осадков или под влиянием флюидов, формирующихся только в земной коре. В проводимых исследованиях обосновывается существование единого глубинного источника, как опреснения, так и образования углеводородов.

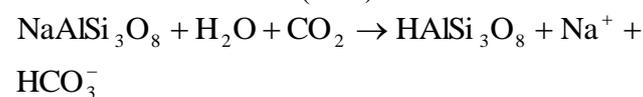
Благодаря работам многих поколений ученых в нефтегазовой геологии в настоящее время сформировались две самостоятельные, взаимоисключающие концепции происхождения нефти и газа. Согласно органической концепции, нефть и газ образуются из органических веществ (ОВ) в течение длительного геологического времени (от десятков до сотен миллионов лет) в условиях воздействия повышенных температур, давлений и концентраций ОВ. Неорганическая концепция утверждает, что углеводороды (нефть и газ) синтезируются из неорганических веществ (карбонатов, СО₂ и других углеродосодержащих веществ) на больших глубинах в мантии при температурах выше 1000°С и давлении в десятки килобар. Учитывая, что основные реакции синтеза воды в этих условиях протекают по реакциям с одновременным образованием метана и воды:



исследователи формулируют вывод о сопряженности процессов метано- и океанообразования, а также образования гидросферы и углеводородов в целом [3].

Однако, существуют вопросы, которым, на наш взгляд, несмотря на их весьма существенное значение, не уделяется должное внимание. Главными из них выступают состав и минерализация формирующейся воды.

В настоящее время общепризнанно существование, прежде всего в условиях рифтогенеза, локализованных эндогенных углеводородных флюидов, обязанных своим происхождением дегазации планеты. При рифтогенезе – классической обстановке генерации ювенильных вод, вместе с водой в состав “первичного водного флюида” входят такие газы, как СО₂, СО, СН₄, Н₂, N₂, соединения серы. Растворяясь в воде в соответствии с термобарическими условиями недр, они определяют ее первичный анионный состав, причем особая роль в этом процессе принадлежит СО₂. В результате взаимодействия воды с углекислотой в ней появляются ионы НСО₃⁻ и СО₃²⁻, происходит смещение рН в область кислых значений, и, с учетом очень высокой температуры, вода становится агрессивной по отношению к вмещающей геологической среде. Эта горячая, насыщенная агрессивной углекислотой вода вступает во взаимодействие с горными породами, которые, как правило, в рифтовых структурах представлены основными и ультраосновными группами. За счет разложения алюмосиликатов и постепенного накопления ионов Na⁺ (и K⁺):



(поступлению в воду кальция и магния препятствует низкая растворимость их карбонатных соединений) вода приобретает нейтральную или щелочную реакцию и существенную роль в ее составе начинают играть карбонаты (гидрокарбонаты) натрия (калия). В то же время горячие воды, недонасыщенные солями кальция, оказываются благоприятной средой для миграции фтора и кремния.

Имитационным моделированием процессов формирования гидрогенных и углеводородных систем в рифтовых геодинамических условиях установлены закономерности преобразования состава эндогенного флюида при его подъеме от источника до разгрузки в оз. Байкал. Показано, что восходящий поток, имеющий более низкую минерализацию, при соответствующих соотношениях способен разбавлять воды оз. Байкал, обогащать растворенными газами – азотом, водородом и метаном, а также формировать естественные выходы нефти и газа на шельфе и в горном обрамлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурно-гидрогеологические материалы (уникальная пресноводность подземной и поверхностной гидросферы, колоссальные мощности зоны пресных вод в рифтовых впадинах, инверсионность гидрогеохимических разрезов, гидротермальная деятельность, специфика микрокомпонентного и газового состава современных гидротерм, мантийные «метки», грязевый вулканизм, присутствие газогидратов, проявления углеводородов, несходимость солевого баланса оз. Байкал), а также результаты физико-химического моделирования, свидетельствуют об участии флюидной компоненты, обеспечивающей возможность существования на современном этапе кайнозойского рифтогенеза эндогенного возобновляемого источника пресных вод [4], обуславливающего как пресноводность гидросферы рассматриваемого региона в целом, так и сохранение уникального состава вод рифтовых озер Байкала и Хубсугула и продолжение в них активного эндемичного видообразования.

Результаты моделирования позволяют выделить две равноправные ветви глубинной дегазации Земли. Первая – углеводородная, сопровождается накоплением углеродистых образований, формированием месторождений нефти, газа и конденсата. Со второй, водно-углекислой ветвью, связано накопление карбонатов и газогидратов, но, в первую очередь, – существование источников ультрапресных ювенильных вод.

Материалы выполняемых исследований свидетельствуют о том, что оба природных ресурса, в которых наиболее нуждается человечество, – пресная вода и углеводороды – рождаются в результате одних и тех же геологических процессов, в одних и тех же геодинамических условиях и геологических структурах [5-10]. Оба эти вещества возобновляемы, поскольку происходящие процессы являются следствием естественного геологического развития планеты, и человечеству в обозримой перспективе не грозит ни водный, ни энергетический кризисы. Однако, потребление этих ресурсов должно осуществляться с обязательной реализацией гидросферного базиса, исключаящего истощение и загрязнение природных вод, с осознанием их экзо- и эндогенного генетического облика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диденков Ю.Н., Бычинский В.А., Ломоносов И.С. Структурно-гидрогеологические и физико-химические основы формирования пресноводной гидросферы Байкальского рифта // Фундаментальные проблемы современной гидрогеохимии (Труды Международной конференции, посв. 75-летию юбилею гидрогеохимии). – Томск: Изд-во науч.-техн. лит-ры, 2004. – С. 240-247.
2. Диденков Ю.Н., Мартынова М.А., Пшенникова Н.А., О возможном участии ювенильных вод в питании озера Байкал // Геология, поиски и разведка полезных ископаемых. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2007. – С. 67-70.
3. Румянцев В.Н. Водород и углерод в ядре Земли (к проблеме абиогенного синтеза углеводородов в глубинных условиях) // VI-е Кудрявцевские Чтения - Всероссийская конференция по глубинному генезису нефти и газа. Москва, 2018. С. 321-325.
4. Диденков Ю.Н., Бычинский В.А., Ломоносов И.С. О возможности существования эндогенного источника пресных вод в рифтовых геодинамических условиях // Геология и геофизика, т.47, №10. Новосибирск: Гео, 2006, с. 1114-1118.
5. Хаустов В.В., Мартынова М.А., Диденков Ю.Н. О пространственном совпадении гидрогеохимических инверсий с рифтогенными структурами и поясами нефтегазоаккумуляции. Электронный журнал «Глубинная нефть», Том II-№5, 2014 г. – С. 710-722.
6. Диденков Ю.Н., Вергун А.В., Хаустов В.В., Проскуракова З.В. Структурная гидрогеология Байкальской рифтовой системы // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техника и технология. № 3. Ч. 2. – Курск, 2013. – С. 118-127.
7. Диденков Ю.Н., Мартынова М.А., Хаустов В.В., Проскуракова З.В. Структурно-гидрогеологические аспекты рифтогенеза в Центральной и Восточной Азии // Комплексные проблемы гидрогеологии (Материалы докладов научной конференции). – СПб., 2013. – С. 43-46.
8. Диденков Ю.Н., Чудненко К.В., Бычинский В.А. Эндогенный флюид как возможный источник пресных вод в рифтовых геодинамических условиях // Дегазация Земли: геофлюиды, нефть и газ, парагенезы в системе горючих ископаемых (Материалы междунар. конф., Москва, 30-31 мая - 1 июня 2006 г.). – М.: ГЕОС, 2006. – С. 97-100.
9. Yu.N. Didenkov, V.A. Bychinsky, I.S. Lomonosov. Endogenous renewable source of fresh water in rift geodynamic settings. Processing of 36th IAH Congress, October, 2008 Toyama, Japan Integrating Groundwater Science and Human Well-being. P. 792-797.
10. Yu.N. Didenkov, V.A. Bychinsky, I.S. Lomonosov. The Endogenous Renewed Source of Fresh Water in Rifting Geodynamic Conditions // Symposium of XVI Kerulen International Conference of Geology. Beijing, China: Geological Publishing House, 2009. P. 105-107.

Геохимия природных вод на территории Тутуяской площади (Кемеровская область)

Домрочева Е.В.

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Томск, Россия, E-mail: DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru

АННОТАЦИЯ: В работе приводятся результаты исследования химического состава природных вод на территории Тутуяской площади Томь-Усинского района Кузбасса. Показано, что отмеченные изменения в минерализации и значениях pH носят естественный характер. Изученные воды имеют инфильтрационный генезис, а источником их поступления являются атмосферные осадки, проникающие в систему из областей питания. На изученной территории прослеживается гидрогеохимическая зональность, включающая зоны: активного, замедленного и весьма замедленного (выделяется условно) водообменов.

Geochemistry of natural waters on the territory of Tutuyasskaya area (Kemerovo region)

Domrocheva E.V.

Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk, Russia, E-mail: DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru

ABSTRACT: The article presents the results of a study of the chemical composition of natural waters on the territory of Tutuyasskaya square in the Tom-Usinsky district of Kuzbass. It is shown that the observed changes in mineralization and pH values are natural. The studied waters have an infiltration Genesis, and the source of their intake is atmospheric precipitation that penetrates the system from the food regions. On the studied territory, hydrogeochemical zoning can be traced, including zones of active, slow and very slow (conditionally allocated) water exchange.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ТФ ИНГГ СО РАН продолжило изучение природных вод на территории Кузбасса. Наши исследования были сосредоточены на территории Тутуяской площади, которая расположена в Томь-Усинском районе на юге Кемеровской области (рис. 1). Изучение гидрогеохимических условий природных вод этого района позволило нам выявить причины изменения их химического состава.

Геологическое строение Кузнецкого бассейна достаточно хорошо изучено, однако гидрогеохимические и гидродинамические характеристики угленосных отложений до сих пор практически не исследованы. Анализ этих условий также необходим и при промышленном освоении угольного метана, так как его отсутствие может негативно сказаться на объемах добычи газа при эксплуатации месторождения. Тутуяская площадь, является одним из перспективных участков по добычи метана из угольных пластов. Плотность ресурсов этого газа в районе исследования от 1,0 до 1,5 млрд.м³/км² [1].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе нами использованы как результаты вновь отобранных проб, так и имеющиеся материалы в ТФ ИНГГ СО РАН. Кроме этого, к анализу привлекался фондовый материал. Пробы воды отбирались в поверхностных водотоках: реки Абашево, Тутуяс, Ольжерас и их

притоках (рис. 2), а также в скважинах. В общей сложности нами было отобрано 18 проб воды: 13 из поверхностных водотоков, 1 из родника и 4 из скважин глубиной 30-200 м (рис. 2).

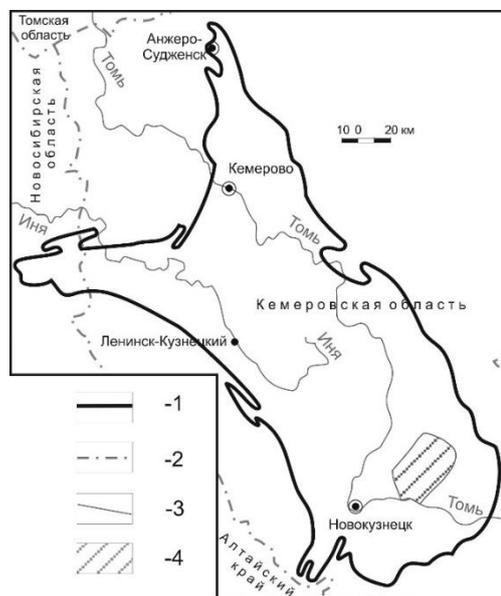


Рис. 1. Схема расположения района исследования 1 – граница Кузнецкого угольного бассейна, 2 – граница Кемеровской области, 3 – реки, 4 – территория Томь-Усинского геолого-промышленного района

Макрокомпонентный и микрокомпонентный состав вод исследовались в Проблемной научно-исследовательской гидрогеохимической лаборатории Томского политехнического универ-

ситета, зарегистрированной в Системе аналитических лабораторий Госстандарта России. Для проведения полного химического анализа вод использовались традиционные методы, а также методы спектрального, атомно-абсорбционного анализа и др.

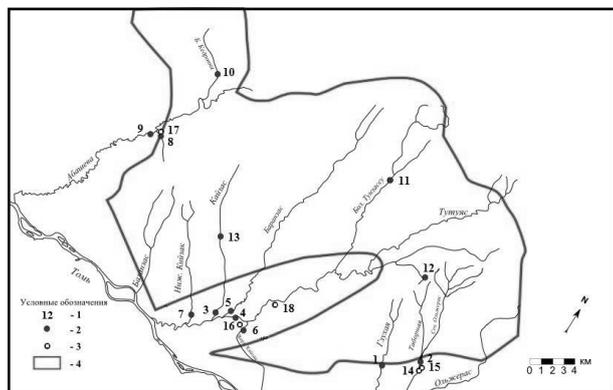


Рис. 2. Карта гидрогеохимического опробования на территории Тутуяской площади в 2015 – 2016 гг. 1 – номер пробы, 2 – точка отбора из поверхностного водотока, 3 – точка отбора из подземного водотока, 4 – граница лицензионного участка

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Проведенное нами гидрогеохимическое опробование на данной территории показало, что все опробованные поверхностные воды являются умеренно пресными с минерализацией от 0,037 до 0,224 г/л и значениями pH воды от нейтральных до слабо щелочных (7,2 – 8,5).

Минимальные значения макрокомпонентов установлены в Большом озере на слиянии рек Таборная и Тунзас (проба 2), максимальные - в р. Абашево у п. Узенцы (проба 9) и в р. Б Кедровка (проба 10). По химическому составу воды гидрокарбонатные кальциевые с содержанием HCO_3^- 20-128 мг/л и Ca^{2+} 6-20 мг/л. Поверхностные воды природных озер (проба 2) и опробованных нами рек имеют небольшие значения общей минерализации, так как основным источником их питания являются ультрапресные атмосферные осадки. Выпадая на поверхность, они, прежде всего, соприкасаются с почвами, а затем с горными породами. Так как это взаимодействие для поверхностных вод минимально, то мы и наблюдаем, что почти все они имеют не большой разброс значений минерализации и pH (HCO_3^- Ca тип вод).

Анализируя распределение минерализации и значений pH, нами отмечается незначительное увеличение минерализации от водоразделов к реке. В тоже время, отмечается небольшое увеличение концентраций макрокомпонентов с уменьшением отметок рельефа. Минерализация и концентрации практически всех макрокомпонентов (HCO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+) увеличивается с востока на северо-запад. Поэтому на террито-

рии Тутуяского и Ольжерасского бассейнов установлены наименьшие концентрации, резко отличающиеся от концентраций, установленных на территории Абашевского бассейна. Таким образом, чем более длительное время происходит взаимодействия этих вод с горными породами, и более длинный путь они совершают, тем значительнее увеличение в них содержания макрокомпонентов и значений pH [2].

Кроме этого, одним из основных факторов изменения минерализации, значений pH, а, следовательно, и типа вод является техногенный фактор, характерный для Кузбасса. Влияние этого фактора отмечается не только в литературе, но и при проведении нами площадного опробования на ранее изученных площадях (Талдинская, Нарыкско-Осташкинская) [3-5]. На территории Тутуяской площади не располагаются угледобывающие и перерабатывающие предприятия, а лишь находятся по соседству, поэтому и их воздействие минимально или отсутствует.

Химический состав подземных вод на территории Тутуяской площади анализировался нами в том числе и по 6 пробам, отобранным в 2015-2016 гг. Места расположения точек опробования представлены на рисунке 2.

По химическому составу подземные воды исследуемого района, в основном, гидрокарбонатные кальциевые, кальциево-натриевые и натриево-кальциевые, относящиеся к зоне активного водообмена. Исключение составляет одна проба (14), которая имеет не типичный состав для зоны активного водообмена. Это вода гидрокарбонатная натриевая с максимальным значением pH среди опробованных подземных вод – 8,8 и минерализацией 0,5 г/л. Вероятнее всего, мы имеем дело с подтоком более глубоких вод по зонам тектонических нарушений, относящихся к зоне замедленного водообмена. Содержание HCO_3^- изменяется от 39 до 360 мг/л, Ca от 5 до 56 мг/л, Na в среднем до 56 мг/л, а концентрации Cl^- не превышают 2,6 мг/л, в среднем составляет 1,0 мг/л. В целом же с глубиной минерализация подземных вод увеличивается от 0,06 до 0,51 г/л. Это воды в основном умеренно пресные.

Одновременно с ростом минерализации растет и значение pH (рис. 3). Подземные воды в основном слабощелочные, реже нейтральные и щелочные. На рассматриваемой площади наиболее характерны средние значения pH=8,0-8,2.

ОБСУЖДЕНИЕ

Обобщение ранее известной информации и нового материала, полученного в 2015 – 2016 гг. по гидрогеохимии показывает, что на территории исследуемой площади прослеживается

прямая вертикальная гидрогеохимическая зональность, в соответствии с которой по интенсивности водообмена выделяются две зоны: активного и замедленного водообмена [3].

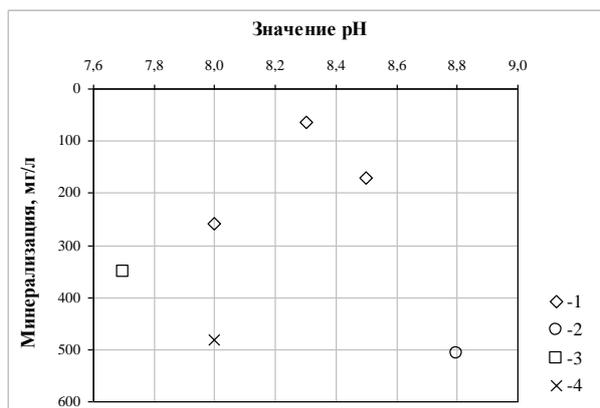


Рис. 3. Значения pH и общая минерализация подземных вод в зоне активного водообмена
Типы вод по химическому составу: 1 - $\text{HCO}_3 \text{ Ca}$, 2 - $\text{HCO}_3 \text{ Na}$, 3 - $\text{HCO}_3 \text{ Na-Ca}$, 4 - $\text{HCO}_3 \text{ Ca-Na}$

Подземные воды зоны активного водообмена это воды с минерализацией от 0,06-0,51 г/л. Она занимает верхнюю часть разреза, сложенную рыхлыми мезо-кайнозойскими отложениями и относится к зоне интенсивной трещиноватости. В этой зоне развиты пресные воды, которые распространяются до глубины ориентировочно 150 - 200 м, хотя эта граница условна, т.к. на отдельных участках она поднимается до 30-50 м, на других может опускаться ниже. Это обуславливается интенсивностью водообмена и проницаемостью отложений. Основным источником химических элементов в подземных водах зоны активного водообмена являются в первую очередь атмосферные осадки и почвенно-растительный слой.

Ниже зоны активного водообмена (пресных вод) распространяется зона солоноватых вод, приуроченная к зоне замедленного водообмена. Характеристика этой зоны приводится нами по анализу фондовых материалов и по материалам отчетов, написанных ТФ ИНГГ СО РАН в рамках хозяйственных тем с ОАО «Промгаз», а также собственных данных.

Воды зоны замедленного водообмена отличаются не только более высокой минерализацией, но и составом вод. В этой зоне практически повсеместно развиты содовые воды ($\text{HCO}_3\text{-Na}$) с pH от 8,3 до 9,5, которые в верхней части зоны переходят в гидрокарбонатные натриево-кальциевые, кальциево-натриевые.

Развитые на рассмотренных нами ранее площадях (Талдинская, Нарыкско-Осташкинская) содовые воды в Кузбассе [6] пользуются практически повсеместным распространением, начиная с глубин первых сотен метров [2, 7, 8]. При

этом с глубиной содержание соды в них возрастает, т.к. важнейшим фактором содообразования является водообмен, интенсивность которого уменьшается с глубиной. На территории Тутуяской площади пока таких вод не было опробовано, но на соседних территориях они встречаются. Так, например, всем известная группа Абашевских скважин (максимальная глубина 2987 м), Распадская глубокая скважина (2100 м), скважина на территории Распадского месторождения (254 м).

Для этой зоны характерны достаточно сложные гидрогеохимические условия. Химический состав ее вод в первую очередь определяется стадией взаимодействия воды с горными породами, для которого требуется определенное время взаимодействия, определяемое интенсивностью водообмена. Именно поэтому в ней увеличивается содержания HCO_3 от 0,24 до 3,84 г/л, Na до 3,4 г/л и чаще не значительно увеличивается Cl до 3, реже до 4 г/л, а Ca уменьшается до 0,02 г/л.

Граница между зонами замедленного и весьма замедленного водообмена устанавливается по переходу гидрокарбонатных натриевых вод в типичные минерализованные хлоридно-натриевые. Зона весьма замедленного водообмена выделяется нами условно по результатам опробования Абашевской скважины, в которой вскрыты рассолы с минерализацией до 35 г/л. Стоит отметить, что подземные воды этой зоны в Кузнецком бассейне почти не изучены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования поверхностных водотоков и подземных вод на Тутуяской площади проводились впервые. Следует отметить, что особенно актуальны такие работы на территориях с интенсивной разработкой полезных ископаемых, где происходит значительное изменение состояния природной среды. Это очень характерно для Кузбасса. Тутуяской площадь на момент опробования, не была подвержена таким изменениям. Однако, большое количество тяжелых металлов с пылью поступает в воздух с соседних территорий, где развивается добыча полезных ископаемых, а затем с осадками попадает в поверхностные и подземные воды. Происходит формирования вод по составу не характерных для региона. Все это объясняет необходимость изучения природных вод, особенно до начала освоения территории.

Как уже было отмечено выше, для опробованных нами подземных вод, характерны воды $\text{HCO}_3 \text{ Ca}$, $\text{HCO}_3 \text{ Ca-Na}$, $\text{HCO}_3 \text{ Na-Ca}$ состава, реже $\text{HCO}_3 \text{ Na}$. Количество натрия в составе вод увеличивается с глубиной и, в основном, с порядка 200 м. В связи с этим незначительно,

но все-таки, меняется тип подземных вод с $\text{HCO}_3 \text{ Ca}$ на $\text{HCO}_3 \text{ Na-Ca}$ и $\text{HCO}_3 \text{ Ca-Na}$.

Это объясняется тем, что с глубиной активность водообмена даже в пределах одной зоны незначительно, но уменьшается, увеличивается время взаимодействия воды с горными породами, происходит накопление в растворе элементов, что влечет за собой изменение их солености и щелочности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-05-00127.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сторонский Н.М., Хрюкин В.Т., Митронов Д.В., Швачко Е.В. Нетрадиционные ресурсы метана угленосных толщ // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. - Т. ЛП. - № 6. – С. 63-72.
2. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев. - М.: Недра, 1998. – 288 с.
3. Домрочева Е.В. Гидрогеохимические особенности угольных районов юга Кузбасса Д: автореф. дис.

канд. геол.-мин. наук. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 22с.

4. Шварцев С.Л., Хрюкин В.Т., Домрочева Е.В., Кузеванов К. И., Попова Т.С., Петрова О.Е., Швачко Е.В. Гидрогеология Ерунаковского района Кузбасса в связи с проблемой добычи угольного метана // Геология и геофизика. – 2006. - Вып. 47, №7. – С. 878-889.
5. Домрочева Е.В., Кузеванов К.И., Гридасов А.Г., Сизиков Д.А. Гидрогеологические условия Нарыкско-Осташкинской площади Ерунаковского района Кузбасса. – 2018. – Т. 329. - № 9. – С. 134-142.
6. Домрочева Е.В., Лепокурова О.Е., Сизиков Д.А. Геохимическая характеристика подземных вод Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс). – 2014. – Т.25. - № 1. – С. 94-101.
7. Рогов Г.М., Попов В.К. Гидрогеология и катагенез пород Кузбасса. – Томск: Изд-во ТПУ, 1985. – 191 с.
8. Аникин А.И., Людвиг В.М., Шварцев С.Л. Геохимия подземных вод давсонитоносных пород Березовоярского участка (Кузбасс). – Обской вестник. – 2001. - № 1. С. 65-69.

Оценка подвижности химических элементов в системе базальты – природные воды – вторичные отложения территории Торейских озер (Восточное Забайкалье)

Дребот В.В.^{1,2}, Лепокурова О.Е.^{1,2}

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск, Россия,
E-mail: DrebotVV@ipgg.sbras.ru

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

АННОТАЦИЯ: Для оценки подвижности химических элементов на начальном этапе взаимодействия системы базальты – природные воды – глины рассчитаны коэффициенты водной миграции K_x , и геохимической подвижности K_p , установлены ряды интенсивности миграции элементов в атмосферных, речных, озерных и подземных водах. Выделены элементы, склонные к осаждению с глинами, и элементы, склонные к накоплению в воде. Установлено, что в направлении атмосферные – речные – подземные – озерные воды интенсивно накапливаются в водах на всем протяжении эволюции – Cl, Na, S, U, W. Остальные элементы на разных этапах уходят во вторичные отложения.

Assessment of the mobility of chemical elements in the basalt-natural waters-secondary deposits system in the Torey lakes area (Eastern Transbaikalia)

Drebot V.V.^{1,2}, Lepokurova O.E.^{1,2}

¹Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk, Russia,
E-mail: DrebotVV@ipgg.sbras.ru

²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

ABSTRACT: The water migration coefficients K_x and geochemical mobility K_p were calculated, and series of the element's migration intensity in atmospheric, river, lake, and ground waters were established, all to estimate the mobility of chemical elements at the initial stage of the interaction of the basalt – natural water – clay system. Elements that are prone to sedimentation with clays and elements that are prone to accumulation in water are distinguished. It has been established that in the direction of atmospheric - river - ground - lake water intensively accumulates Cl, Na, S, U, W in the waters throughout the evolution. The remaining elements at different stages go into secondary deposits.

ВВЕДЕНИЕ

Главным геохимическим агентом перераспределения химических элементов в земной коре является природная вода, которая участвует в разложении и осаждении минералов путем растворения, гидролиза, гидратации, седиментации и других процессов [6]. Вопрос оценки геохимической подвижности элементов, в том числе водной миграции, в условиях зоны гипергенеза детально разработан А.И. Перельманом [3]. Им был предложен коэффициент водной миграции, характеризующий условную скорость выноса химических элементов относительно кларковых их содержаний в горных породах. С.Л. Шварцев, в свете развиваемого им равновесно-неравновесного состояния системы вода-порода [5], показал, что «... значительная часть химических элементов концентрируется вторичными минеральными фазами...», а исходная (растворяемая) порода «...выступает практически неисчерпаемым источником элемента» [4]. Поэтому он предложил коэффициент геохимической подвижности, показывающий способность элемента концентрироваться в растворе относительно общей солености и доли, связываемой вторичными продуктами.

Авторы попытались в данной статье рассмотреть подвижность химических элементов, учитывая полную систему исходная порода – вода – вторичная порода с использованием обоих коэффициентов, а далее с попыткой их обобщения. В качестве исходных пород интересно было посмотреть базальты в рамках выполнения тематического гранта РФФИ по механизмам взаимодействия вод с основными породами. Для этого выбрана территория Торейских озер, где встречены небольшие по площади покровы базальтов и андезито-базальтов мелового возраста, а разнообразие состава природных вод на ограниченной площади поражает. Поэтому в качестве водных объектов мы рассмотрели разные проявления на территории: атмосферные, речные, озерные, подземные, чтобы проследить разные этапы взаимодействия вода – порода. Таким образом, целью работы являлось изучение особенностей перераспределения химических элементов в системе базальты – вода – глины на территории Торейских озер для лучшего понимания условий формирования вод разного состава.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Район исследований приурочен к территории водосборных бассейнов бессточных озёр Зун- и

Барун-Торей Восточного Забайкалья (рис. 1). Основной особенностью природных условий здесь является резко континентальный, засушливый климат, а значит в формировании химического состава вод огромную роль играет испарение, ускоряющее процессы взаимодействия. Согласно геологическому строению впадина сложена песчано-глинистыми маломощными отложениями, перекрывающими эффузивно-осадочные меловые породы, выходящие на дневную поверхность в районе озер. Интенсивная трещиноватость вулканогенных структур обеспечивает смешение озерных, речных и подземных вод.

Полевые работы проходили в летние периоды 2017, 2018 и 2019 гг. совместно с сотрудниками ИПРЭК СО РАН (г. Чита). В разных сторонах от озер были отобраны 4 пробы атмосферных осадков. Для сбора воды было оборудовано углубление в земле, покрытое чистой полиэтиленовой плёнкой. Из двух основных рек Онон и Борзя отобраны по одной пробе воды, также взяты 10 проб озерных вод. Больше всего изучены подземные воды – 39 проб. Это родники, колодцы и скважины глубиной до 70 м. Всего проанализировано 55 природных источников вод. Для изучения поведения химических элементов в основном использовались данные ICP-MS, выполненные в аккредитованной Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Научно-образовательного центра «Вода» (ТПУ). Данные по макрокомпонентам (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Si, Al, P, Cl, S) были получены в аттестованной лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии ИПРЭК СО РАН потенциометрическим методом, атомной эмиссией, пламенной абсорбцией, коллориметрическим методом.

В качестве исходных основных пород исследованы 5 образцов, определенные как метабазалты и оливиновые метадолериты. В качестве вторичных – 2 образца глинистых отложений (преимущественно гидрослюдистого состава), отобранные на берегу озера и у выхода родника. В данной работе использованы результаты ICP-MS и рентгенофлуоресцентного анализа (для Si, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Mn, Al), выполненные в центре коллективного пользования «Аналитический центр геохимии при родных системах» Томского государственного университета.

По Cl и S использованы литературные данные [2] по среднему составу базитов.

В расчетах были использованы средние значения для каждого типа вод и пород. В исследовании вошли следующие химические элементы: Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Si, Al, P, Cl, S, Li, Be, B, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr,

Nb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Th, U.

Коэффициент водной миграции K_x (по А.И. Перельману) каждого элемента определяется по формуле:

$$K_x = (m_x * 100) / (a * n_x) \quad (1),$$

где a – сумма минеральных веществ, растворенных в воде, г/л; m_x – содержание того же элемента x в воде, г/л; n_x – содержание того же элемента в породах, %.

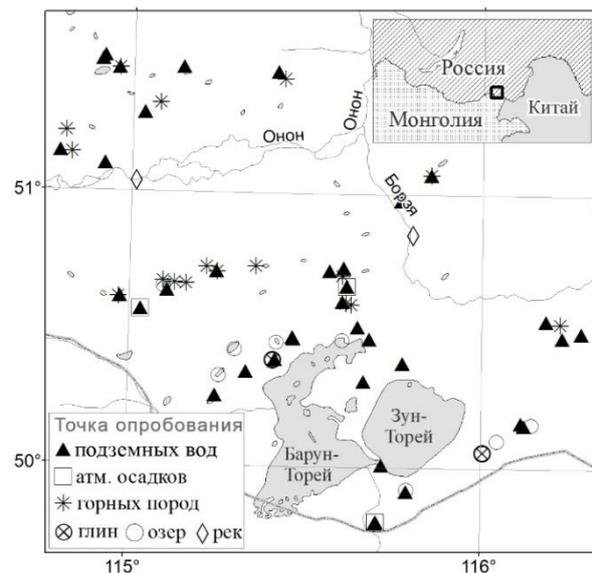


Рис. 1. Схема отбора проб вод и пород

Коэффициент геохимической подвижности K_n (по С.Л. Шварцеву) определяется по формуле:

$$K_n = (m_x * 100) / (a * n_n) \quad (2),$$

где m_x и a – то же, что и в уравнении (1); n_n – содержание (%) исследуемого элемента в продуктах химического выветривания (в данном случае в глинах).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчеты по коэффициентам 50-ти химических элементов разных природных вод из-за объема в статье не представлены. Данные разбиты на ряды элементов по интенсивности выноса водами из базальтов на основе K_x (табл. 1) и ряды подвижности элементов в воде относительно связываемости вторичными отложениями на основе K_n (табл. 2).

Атмосферные осадки. Воды ультрапресные (10–50 мг/л), слабокислые (pH 5–6,5), сложного катионного и анионного состава, но в основном преобладают HCO_3^- и Na^+ . Более половины всех исследованных элементов характеризуются на этом этапе очень сильной, сильной и средней интенсивностью миграции ($K_x > 0,1$). Как видно (табл. 1), чем больше K_x , тем интенсивнее элемент выщелачивается. Однако уже на этом этапе, как показано в работах [1, 5], часть элементов высаживается с окислами и даже глинами.

Поэтому, например, такие элементы как Mn, Fe, Al, Si (табл. 2) отличаются слабой подвижностью ($K_n < 0,1$), т.е. слабо концентрируются в растворе относительно доли, связываемой вторичными продуктами.

Речные воды характеризуются низкой минерализацией (10–47 мг/л), но уже слабощелочной средой (рН 7,4–8,2), по составу гидрокарбонатные кальциево-натриевые. Всего четверть элементов (Cl, S, Na, Ca, Mg, K, Cs, Li, U, Sr, Zn, Cu, Si) на этом этапе отличаются хорошей миграцией и подвижностью (K_x и $K_n > 0,1$), т.е. активно накапливаются в воде.

Подземные воды. Неглубокие подземные воды отличаются большим разбросом значений рН и солёности. Выделяются условно две группы вод: 1) с минерализацией 0,3–0,7 г/л и рН 7,4–8,1, по составу $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ и 2) с минерализацией 0,7–4,8, рН 8,1–8,9, по составу в основном $\text{HCO}_3\text{-Na}$, реже $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na-Mg-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$. На этапе подземных вод большая часть элементов характеризуется слабой миграционной способностью и подвижностью, поскольку в большом количестве они начинают связываться вторичными фазами.

Озерные воды. Отличаются еще большим разбросом солёности от 1 до 131 г/л, но достаточно узким диапазоном рН от 8,9 до 9,9. Состав при этом очень разнообразен: анионный варьирует - HCO_3 , Cl-SO_4 , $\text{SO}_4\text{-Cl}$, Cl , в катионном преобладает всегда Na. Суммируя два рассчитанных коэффициента миграции можно выделить на этом этапе такие элементы как Cl, S, Na, K, U, Cs, W, V. Они хорошо мигрируют в водах относительно исходных пород и образующихся минералов (глин).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные позволяют проследить совместное проявление процессов: перехода элементов из горных пород в раствор и их удаление из раствора во вторичные фазы. Как видно (табл. 1 и 2), оба коэффициента (водной миграции и геохимической подвижности), несмотря на разный заложенный смысл и исходные формулы, повторяют друг друга по группам интенсивности элементов и имеют достаточно близкие значения для каждого элемента. Стоит оговориться, что при расчётах коэффициента геохимической подвижности разных типов вод был взят усредненный состав глин. Однако, для каждого типа вод характерен свой набор вторичных минералов и это не только глины. При этом в направлении осадки – речные - подземные – озерные воды увеличивается как солёность вод, так и объёмы вторичного минералообразования, и их видовое разнообразие. Как показали предыдущие исследования [1], для подземных вод характерно также рав-

новесие с карбонатами, для озерных – добавочно с альбитом и цеолитами. В дальнейшем мы попытаемся усложнить расчеты, добавив данные по вторичным минералам, равновесным с каждым типом вод.

Но даже первые расчеты показали, что элементы с активной миграционной способностью находятся на этапе атмосферные осадки – базальты. При этом воды уже равновесны относительно некоторых глинистых минералов, поэтому часть химических элементов (такие как Mn, Fe, Al, Si и др.) сразу связывается во вторичные фазы и хуже мигрирует в водах.

Далее в направлении осадки – речные - подземные – озерные воды интенсивность миграции и подвижности почти всех химических элементов падает. Т.е. уменьшается выщелачивание элементов из пород и увеличивается связываемость их вторичными фазами.

При этом формирующиеся вторичные минеральные и органоминеральные фазы захватывают и часть рассеянных элементов, которые не образуют собственных вторичных минералов, или же сорбируют их на своей поверхности.

Если понаблюдать поведение кальция в природных водах, можно увидеть: сначала он накапливается в атмосферных и речных водах, затем в подземных водах начинает понемногу уходить (достигается равновесие к карбонатам), в озерных – практически не накапливается ($K_x = 0,01$). Что и соответствует реальности.

Интенсивно накапливаются в водах на всем протяжении эволюции (за рассматриваемый период) такие элементы как Cl, Na, S, U, W, т.е. они хорошо выносятся из базальтов и плохо связываются вновь образуемыми минералами. Миграционная способность Cl и Na даже увеличивается на каждом этапе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при первом изучении миграции химических элементов в системе базальты – природные (атмосферные, речные, подземные, озерные) воды – глины мы рассчитали коэффициенты водной миграции K_x , и геохимической подвижности K_n . На данном этапе особой разницы между ними мы не увидели, необходимы более детальные расчеты в частности вторичного минералообразования.

Уверенно можно пока сказать, что в направлении осадки – речные - подземные – озерные воды интенсивность миграции и подвижности почти всех химических элементов падает. Большинство из них на разных этапах уходят во вторичные отложения. Интенсивно накапливаются в водах на всех этапах Cl, Na, S, U, W, которые пока не достигают равновесия с вторичными минералами.

Таблица 1. Ряды интенсивности выноса химических элементов природными водами из базальтов

| Интенсивность миграции | K_x | Атмосферные осадки | Речные воды | Подземные воды | Озерные воды |
|------------------------|-------|---|--|--|--|
| Очень сильная | >10 | B, Cl, U, S, Na, Li | Cl, S | Cl, S, B, Na, U | Cl, B, U, S, Na |
| Сильная | 1-10 | W, Cu, K, V, Zn, Sr | Na, Cs, B, Ca, Mg, Li, U | Cs, Li, Mg, Sr | |
| Средняя | 0,1-1 | Mg, Ni, Ca, P, Co, Th, Pb, Cs, Er, Tm, Lu, Rb, Yb, Be, Cr, Ho, Sc, Dy, Ba | K, Sr, Zn, Cu, Si, Pb | Ca, K, Zn, Cu, Mn, Pb, Ni | Cs, W, Li, K, V, Cu |
| Слабая | <0,1 | Ce, Y, Zr, Gd, Hf, Tb, Pr, Sm, Nd, Eu, La, Mn, Ta, Si, Ga, Fe, Al, Nb, Ti | Cr, W, Ni, P, Sc, Rb, Ba, Mn, V, Ta, Fe, Co, Th, Be, Ho, Sm, La, Gd, Nd, Y, Pr, Tb, Tm, Er, Dy, Ce, Eu, Ga, Al, Zr, Ti, Nb | Cr, Rb, Be, Ba, Si, Sc, P, W, Fe, Zr, Co, V, Lu, Hf, Tm, Th, Y, Yb, Ho, Ta, Er, Tb, Eu, Dy, Sm, Gd, La, Pr, Ce, Nd, Ga, Al, Nb, Ti | Pb, Be, Ni, Mn, Zn, P, Mg, Sr, Cr, Co, Fe, Tb, Pr, La, Gd, Zr, Dy, Sm, Ce, Al, Th, Nd, Ho, Er, Y, Tm, Yb, Rb, Lu, Eu, Ga, Ca, Ba, Hf, Ta, Sc, Si, Ti, Nb |

Таблица 2. Ряды подвижности химических элементов в природных водах*

| Интенсивность подвижности | K_x | Атмосферные осадки | Речные воды | Подземные воды | Озерные воды |
|---------------------------|-------|---|--|--|---|
| Очень сильная | >10 | W, Cl, U, Na | Cl | Cl, Na, S | Cl, Na, U, S |
| Сильная | 1-10 | S, V, Zn, Sr, P, Li, K, Cu, Mg, Ni | Na, S, Mg, Ca, Cs, W | U, Mg, Sr, Ca | W |
| Средняя | 0,1-1 | Co, Ca, Er, Tm, Lu, Ho, Yb, Dy, Zr, Hf, Sc, Cr, Ba, Ce, Gd, Tb, Y, Th, Eu, Sm, Pb, Nd, Pr | K, Sr, Zn, U, P, Li, Cu, Si, Ni, Cr | Cs, Li, W, Zn, K, P, Mn, Ni, Cr | V, K, P, Cs, Ni |
| Слабая | <0,1 | Ta, Be, La, Rb, Cs, Mn, Fe, Nb, Al, Ga, Si, Ti | Sc, Pb, Ba, Ta, V, Mn, Fe, Rb, Co, Sm, Ho, Gd, Tb, Nd, Tm, La, Pr, Dy, Er, Y, Eu, Ce, Be, Th, Ga, Al, Zr, Ti, Nb | Cu, Zn, Ba, Sc, Pb, Fe, Co, Si, Be, Rb, V, Hf, Lu, Ta, Tm, Ho, Er, Eu, Yb, Tb, Y, Dy, Sm, Gd, Pr, Nd, La, Ce, Al, Th, Nb, Ga, Ti | Li, Zn, Sr, Zr, Mn, Cu, Fe, Tb, Mg, Co, Gd, Be, Sm, Dy, Pr, Al, Nd, Ho, Eu, Er, La, Cr, Ce, Pb, Tm, Lu, Y, Yb, Hf, Ta, Ba, Ga, Ca, Sc, Th, Rb, Si, Ti, Nb |

*не рассмотрен В, который не был определен в глинах.

Авторы благодарят С.В. Борзенко за организацию полевых работ. Работа выполнена при поддержке грантов РНФ 20-77-10084, РФФИ 20-05-00127 и 18-05-00104.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борзенко С.В., Дребот В.В., Федоров И.А., Шварцев С.Л. Содовые воды района Торейских озер Забайкальского края: химический состав подземных и озерных вод // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы III Всероссийской научной конференции с межд. участием. - Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2018. - С. 434-437
2. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих

верхнюю часть континентальной коры. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009. - 301 с.

3. Перельман А.И. Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982. – 152с.
4. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
5. Шварцев С.Л., Рьженко Б.Н., Алексеев В.А., Дутова Е.М., Кондратьева И.А., Лепокурова О.Е. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Т.2. Система «вода-порода» в условиях зоны гипергенеза. – Новосибирск: СО РАН, 2007. – 389 с.
6. Чертко Н.К. Основы геохимии. – Минск: БГУ, 2010. – 134 с.

Оценка динамики взаимодействия вода – порода по подповерхностным (методом электротомографии) и поверхностным (по газовым эманациям) проявлениям на примере сульфидсодержащих отходов Салаирского ГОК

Еделев А. В., Юркевич Н. В., Бортникова С. Б., Федорова Т. А., Карин Ю. Г., Оленченко В. В., Осипова П. С.

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия,
e-mail: EdelevAV@ipgg.sbras.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе были определены изменения в геоэлектрическом строении сульфидсодержащих хвостохранилищ и в концентрациях газов (SO_2 , CS_2 , CH_6S , $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$) в зависимости от колебаний условий окружающей среды: температуры и влажности грунта и воздуха. Регулярные (каждый час) наблюдения показали, что конфигурация геоэлектрического профиля меняется в течение дня. Концентрация газов в приземном слое воздуха варьировалась в соответствии с температурными условиями окружающей среды. Ночью при максимальном перепаде температур (в воздухе 14,1 °С, а в грунте 20,8 °С) происходило увеличение концентрации всех измеренных газов. Локальные аномалии с наибольшим изменением электросопротивления связаны с зонами наиболее активного газовыделения.

Assessment of the dynamics of water: rock interaction by subsurface (by electrotomography) and surface (by gas emanations) manifestations as an example of sulfide-containing wastes from the Salair GOK

Edelev A. V., Yurkevich N. V., Bortnikova S. B., Fedorova T. A., Karin Yu. G., Olenchenko V. V., Osipova P. S.

*Institute of Petroleum Geology and Geophysics A.A. Trofimuka SB RAS, Novosibirsk, Russia,
e-mail: EdelevAV@ipgg.sbras.ru*

ABSTRACT: In the work, changes in the geoelectric structure of sulfide-containing tailings and in gas concentrations (SO_2 , CS_2 , CH_6S , $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$) were determined depending on fluctuations in environmental conditions: temperature and humidity of the soil and air. Regular (every hour) observations showed that the configuration of the geoelectric profile changes throughout the day. The concentration of gases in the surface air layer varied in accordance with the ambient temperature conditions. At night, at the maximum temperature difference (in the air 14,1 °C, and in the soil 20,8 °C), an increase in the concentration of all measured gases occurred. Local anomalies with the greatest change in electrical resistance are associated with zones of the most active gas evolution.

ВВЕДЕНИЕ

Сульфидсодержащие отходы горно-добывающей промышленности являются источником кислых дренажных потоков [8, 11], загрязнения почв [7], а также источником выделений в атмосферу различных соединений [5, 12, 14]. Процессы окисления вещества хвостохранилищ, а также образование и миграцию поровых растворов можно изучать с помощью электротомографии с методом сопротивлений (ЭМС) [13], в том числе с микромасштабным применением ЭМС [14]. Использование микроэлектротомографии позволяет детально рассмотреть структуру подповерхностного пространства, объединить полученную информацию об удельном электрическом сопротивлении (УЭС) вещества с данными геохимических испытаний и построить корреляционные зависимости между электрофизическими параметрами, факторами окружающей среды (температура, давление и влажность) и химическим составом вещества. Геофизические наблюдения позволяют нам очертить зоны с наибольшими коле-

баниями влажности и, как следствие, газовыми выбросами. Изменения концентрации газа связаны с изменениями атмосферного давления, количества осадков, насыщением вадозной зоны [10], и изменениями физических и геохимических параметров (проницаемость, капиллярный эффект, растворимость и диффузия газов) водоносного горизонта [6]. УЭС почвы тесно связан с температурой воздуха, которая впоследствии влияет на выделение газов. Промежуточные наблюдения за хвостохранилищами с помощью ЭМС позволили определить зоны активного окисления, в том числе с выбросами газов [14].

Однако связь УЭС с вышеупомянутыми факторами (внешними, внутренними и биогенными) остается недостаточно понятной. В то же время понимание этих взаимосвязей облегчает интерпретацию данных ЭМС по времени и определение областей с максимальным производством опасных газов. Эта информация важна при разработке программ оценки экологических рисков.

Цель этой работы состояла в том, чтобы показать, как совместное применение геофизических методов с газовыми исследованиями может использоваться для обнаружения зон дегазации на участках с заброшенными хвостохранилищами.

ОБЪЕКТЫ

Предметом исследования являются складированные отходы обогащения руд Салаирских барит-полиметаллических месторождений [1]. Салаирский горно-обогатительный комбинат (СГОК) стабильно функционировал с начала 30-х годов XX-го до начала XXI-го века и являлся крупным производителем баритового, свинцового и цинкового концентратов с попутным извлечением золота и серебра. С 1970-х годов отходы СГОК складировались в хвостохранилище Салагаевский лог. Общий объем накопленных отходов ~ 35 млн.т. Хвостохранилище расположено южнее Салаирского рудного поля и г. Салаир на склоне горы, сложенной докембрийскими известняками. Морфологически оно представляет собой два естественных лога, заполненных при помощи системы гидротранспорта отвальными хвостами обогатительных фабрик. Вдоль северного основания склона по долине проходит русло реки Малая Талмовая, впадающей в речную систему: р. Талмовая => р. М. Бачат => р. Бачат => р. Иня => р. Обь. В составе поступающего твердого материала основную долю составляли остатки вмещающих пород (кварцевые порфиры, серицитовые сланцы, мелкозернистые известняки) и жильные минералы (кварц (67%), барит (10%), кальцит (7%), мусковит (4%), каолинит (3%), полевой шпат (2%)). Сульфиды (2–4 %) были представлены пиритом (3%), сфалеритом (0,6%), галенитом (0,2%) [1]. В настоящее время комбинат переживает сложные времена. На рубеже 20-го и 21-го веков СГОК пережил банкротство, введение внешнего управления, отказ от добычи свинцово-цинковых руд как от нерентабельной деятельности и перенос основного внимания на извлечение серебра и золота и производство барита, востребованного при нефтедобыче [2]. Затем в 2013 году владельцами СГОК было принято решение остановить горные работы на карьерах, обогатительную фабрику, затем карьеры законсервировать, а фабрики и другие опасные объекты (за исключением хвостового хозяйства, шахтного подъема и водоотлива) ликвидировать [3]. Но уже в 2015 году администрация Кемеровской области строит планы по восстановлению производства на СГОК для решения социально-экономических проблем региона [4].

Осушенная поверхность хвостохранилища состоит из мелкозернистых песков светло-серого или желтоватого цвета. В последние несколько лет объем материала в зоне аэрации увеличивается. Постепенный естественный дренаж хвостов (из-за прекращения поступления свежей пульпы) способствует доступности вещества в аэробной зоне для окислительного воздействия кислорода.

МЕТОДЫ

Микроэлектротомографию проводили в восточной части хвостохранилища. «Микро» представляет собой небольшой шаг между электродами по сравнению с обычными измерениями [13]. Измерения проводились на многоэлектродном аппарате СКАЛА-48 (разработан в ИНГГ СО РАН, Новосибирск). Последовательность подключения электродов соответствовала дипольно-осевой установке. Количество электродов составляло 48, межэлектродное расстояние - 0,2 м, длина профиля - 9,1 м, а глубина исследования - до 1,5 м. Значения удельного сопротивления измеряли каждый час в течение суток. Обработка данных проводилась с использованием программы двумерной инверсии Res2Dinv [9]. Температура хвостов была определена на глубине 0,1 м в середине профиля лабораторным электронным термометром ЛТ-300 с датчиком из нержавеющей стали (ООО «Термекс», Томск).

Газовые исследования на хвостохранилище проводились в трех точках по профилю ЭМС с использованием переносного газоанализатора ГАНК-4 (ООО «НПО ПРИБОР ГАНК», Москва). Были измерены концентрации ДМС (диметилсульфид C_2H_6S), ДМСО (диметилсульфоксид C_2H_6SO), сероуглерода (CS_2) и диоксида серы (SO_2) и температура атмосферного воздуха над поверхностью земли. Трубка газоанализатора находилась на расстоянии 10 см от поверхности почвы, и три параллельных показания концентрации газа были записаны с последующим усреднением измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемый профиль состоит из вещества с относительно высокой электропроводностью, а геоэлектрическое зонирование поверхностной части обусловлено различной водонасыщенностью вещества. Начало профиля было представлено влажным мелкозернистым веществом (влажность 35%), которое затем было заменено мелкозернистым песком с более низкой влажностью (влажность 20%); в конце профиля были крупнозернистые почти сухие пески (влажность 10%). Соответственно, на первых 5 метрах профиля была определена самая низкая зо-

на сопротивления (0-15 Ом·м), простирающаяся на глубину 0,5 м (рис. 1). Затем она заменяется зоной с более высоким удельным сопротивлением (20 - 65 Ом·м); к концу профиля область состоит из почти сухого вещества, а значения удельного сопротивления составляют 100 - 190 Ом·м. В середине профиля четко показана зона с низкими значениями удельного сопротивления, простирающаяся ниже глубины зондирования (2,5 м), и эту конфигурацию можно интерпретировать как проницаемый канал, через который поверхностные воды протекают в более глубокие участки секции профиля. и, наоборот, в сухую погоду может происходить инфильтрация поровой воды на поверхность.

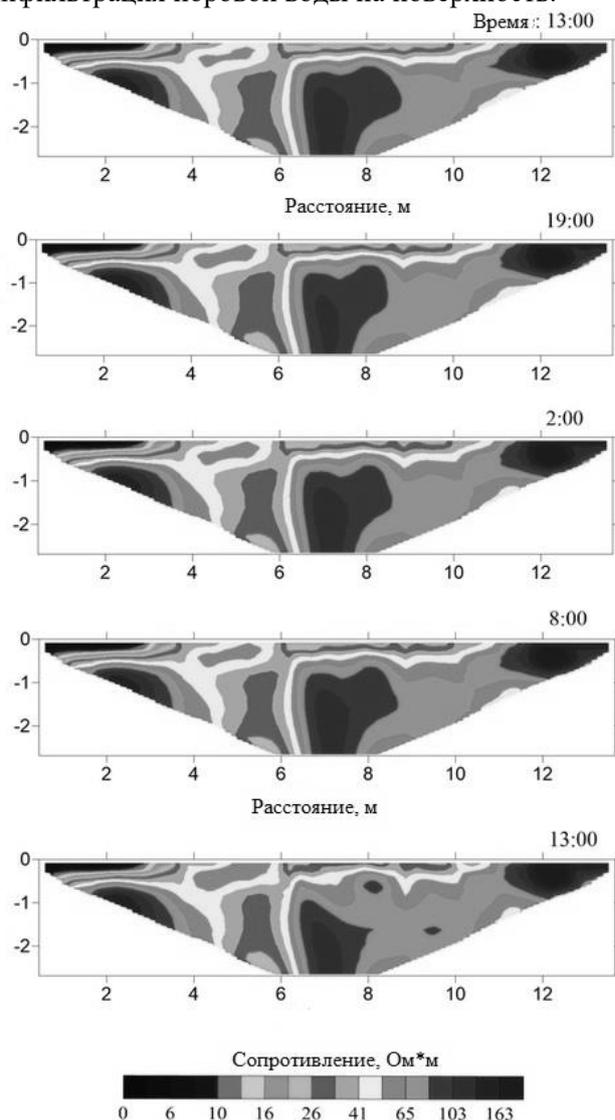


Рис. 1. Геоэлектрические разрезы в разное время суточных наблюдений (с 13.00 первого дня до 13.00 следующего дня)

Концентрации всех измеренных газов (CO, SO₂, ДМС, ДМСО и H₂S) увеличились с 13:00 до 15:00 в первый день, когда температура воздуха уменьшилась, а температура грунта выросла (рис. 2 и 3). Последующее охлаждение почвы привело к незначительному снижению концен-

трации газа, и во время атмосферных осадков было зафиксировано резкое снижение концентрации газа.

Исключением является H₂S, и его концентрация продолжала увеличиваться; мы связываем это увеличение с ускорением неорганических реакций с увеличением влажности еще теплой почвы. Получение других обсуждаемых газов больше связано с микробиологической активностью [5, 14], которая строго зависит от температурных условий. Ночью генерация газов CO, SO₂ и ДМС была минимальной, в то время как H₂S регистрировался при максимальных концентрациях. ДМСО также выделялся наиболее интенсивно в начале ночи, но затем наблюдалось резкое снижение концентрации. Мы связываем особенности распределения газа во времени со спецификой различных бактерий, функционирующих в почве [5].

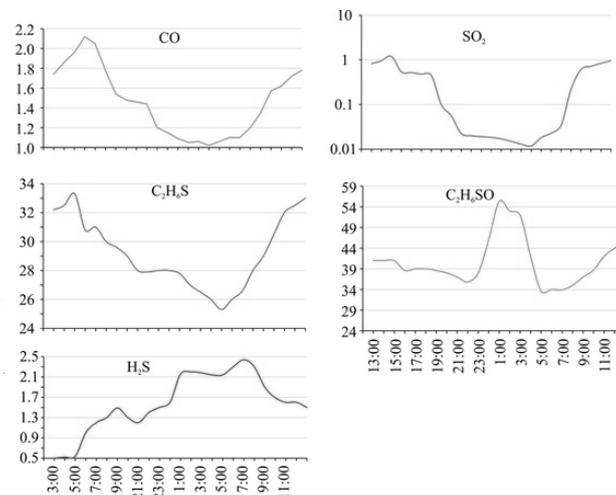


Рис. 2. Концентрации газов в приземном слое атмосферного воздуха в течение суток. Величины SO₂ и CO в мг/м³, ДМС, ДМСО и H₂S – мкг/м³, по горизонтальной оси – время

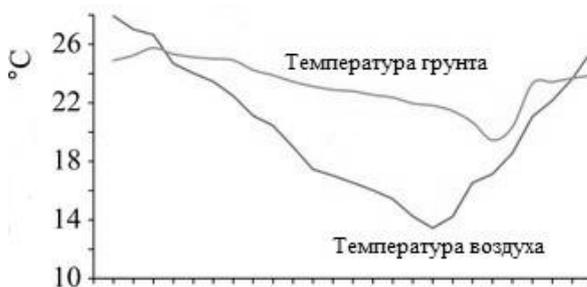


Рис. 3. Динамика температуры в течение суток

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования динамики геоэлектрических параметров на Салагаевском хвостохранилище было установлено, что условия окружающей среды активно влияют на внутреннюю структуру сульфидных хвостов и приводят к изменению УЭС в поверхностных частях разреза даже в течение дня. Колебания

температуры грунта происходили в соответствии с температурой воздуха с задержкой от 2 до 3 часов для наблюдаемого периода, что влияло на УЭС среды. Еще более эффективным фактором в изменениях УЭС являются атмосферные осадки, в связи с которыми происходит увлажнение вещества, что приводит к уменьшению УЭС вещества.

Наибольший диапазон суточных колебаний УЭС среды в зависимости от температуры воздуха был обнаружен для крупнозернистого сухого вещества, в которое легко проникают поверхностные воды (осадки). В то же время в области с изначально низким сопротивлением (вещество с высокой влажностью) колебания внешних условий не вызывают существенных изменений. Зоны относительно высокого сопротивления соответствуют веществам, которые изменились из-за гиперкриогенеза: сезонное замерзание и оттаивание в сильно континентальном климате, что приводит к растрескиванию почвы, увеличению ее проницаемости и интенсивным процессам окисления.

Влияние сульфидсодержащих отходов на окружающую среду выражаются в интенсивности образования газа, которая напрямую зависит от состава и состояния вещества. Обнаружены вариации концентраций CO, SO₂, ДМС, ДМСО и H₂S в течение дня, соответствующие изменениям геоэлектрических параметров разреза. Суточные изменения удельного электрического сопротивления хвостов обратно пропорционально связаны с колебаниями температуры воздуха и почвы. Газовые выбросы напрямую зависят от температуры. Области наибольшего изменения УЭС соответствуют проводящим жидкостью каналам.

Исследование выполнено за счет гранта Российской государственной академии наук (проект № 19-17-00134).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бортникова С. Б., Гаськова О. Л., Айриянец А. А. Техногенные озера: формирование, развитие и влияние на окружающую среду. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2003. – 120 с.
2. Лавренко И. Салаирскому ГОКу приказали выдать зарплату // Коммерсантъ.Сибирь. – №120. – 2003. – с. 12.
3. Лавренко И. Салаирский рудник исчерпал себя // Коммерсантъ. Сибирь. – № 63. – 2013. – с. 6.
4. Скворцова В. Первоочередные задачи поставлены // Кузбасс. – № 137 (26313). – 2015. – с. 2.
5. Bortnikova S., Yurkevich N., Devyatova A., Saeva O., Shuvaeva O., Makas A., Troshkov M., Abrosimova N., Kirillov M., Korneeva T., Kremleva, T. Mechanisms of low-temperature vapor-gas streams formation from sulfide mine waste // Science of the Total Environment. – V. 647. – 2019. – p. 411-419.
6. Cahill A. G., Steelman C. M., Forde O., Kuloyo O., Ruff S. E., Mayer B., Mayer K.U., Strius M., Ryan M.C., Cherry J.A., Parker B. L. Mobility and persistence of methane in groundwater in a controlled-release field experiment // Nature Geoscience. – V. 10 (4). – 2017. – p. 289-294.
7. Choudhury B. U., Malang, A., Webster R., Mohapatra K. P., Verma B. C., Kumar M., Das A., Islam M., Hazarika S. Acid drainage from coal mining: Effect on paddy soil and productivity of rice // Science of the Total Environment. – V. 583. – 2017. – p. 344-351.
8. Dutta M., Islam N., Rabha S., Narzary B., Bordoloi M., Saikia D., Silva L.F.O., Saikia B. K. Acid mine drainage in an Indian high-sulfur coal mining area: Cytotoxicity assay and remediation study // Journal of Hazardous Materials. – V.389. – 2020. – p. 121851.
9. Loke M. H. Electrical imaging surveys for environmental and engineering studies: A practical guide to 2-D and 3-D surveys. – Austin: Advanced Geosciences Inc., 1999. – 61 p.
10. Terry N., Slater L., Comas X., Reeve A. S., Schäfer K. V., Yu Z. Free phase gas processes in a northern peatland inferred from autonomous field-scale resistivity imaging // Water Resources Research. – V. 52. – 2016. – p. 2996-3018.
11. Tomiyama S., Igarashi T., Tabein C. B., Tangviron P., Ii H. Acid mine drainage sources and hydrogeochemistry at the Yatani mine, Yamagata, Japan: a geochemical and isotopic study // Journal of contaminant hydrology. – V. 225. – 2019. – p. 103-502.
12. Voltattorni N., Lombardi S., Beaubien S. E. Gas migration from two mine districts: the Tolfa (Lazio, Central Italy) and the Neves-Corvo (Baixo Alentejo, Portugal) case studies // Journal of geochemical exploration. – V. 152. – 2015. – p. 37-53.
13. Yurkevich N.V., Abrosimova N.A., Bortnikova S.B., Karin Y.G., Saeva O.P. Geophysical investigations for evaluation of environmental pollution in a mine tailings area // Toxicological & Environmental Chemistry. – V. 99 (9-10). – 2017. – p. 1328-1345.
14. Yurkevich N.V., Bortnikova S., Abrosimova N., Makas A., Olenchenko V., Yurkevich N., Edelev A., Saeva O., Shevko A. Sulfur and Nitrogen Gases in the Vapor Streams from Ore Cyanidation Wastes at a Sharply Continental Climate, Western Siberia, Russia. // Water, Air, & Soil Pollution. – V. 230 (12). – 2019. – P. 307.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ ПЕПЛОВ ВУЛКАНОВ КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ

Ершов В.В.

Институт морской геологии и геофизики Дальневосточного отделения Российской академии наук, Южно-Сахалинск, Россия, E-mail: valery_ershov@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Впервые получены данные о химическом составе водных вытяжек из пеплов, выброшенных некоторыми вулканами Курильских островов при извержениях 2009-2019 гг. Проведено сопоставление с аналогичными данными, полученными для вулканов Камчатки (извержения 2006-2013 гг.). Установлено, что пеплы вулканов Райкоке (извержение 2019 г.) и Экарма (извержение 2010 г.) сильно обогащены сульфатом кальция. Определение концентрации растворенного фтора в водных вытяжках затрудняется в случае перенасыщения исследуемых вод по гипсу.

Chemical composition of leachate solutions from ash of volcanoes in the Kuril Islands

Ershov V.V.

Institute of Marine Geology and Geophysics, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia, E-mail: valery_ershov@mail.ru

ABSTRACT: For the first time, data were obtained on the chemical composition of water-soluble components adhering to volcanic ashes ejected by some volcanoes of the Kuril Islands (eruptions 2009-2019). A comparison has been made with the results of similar studies for Kamchatka volcanoes (eruptions 2006-2013). It has been established that ashes of volcanoes Rai-ko-ke (eruption 2019) and Ekarma (eruption 2010) are enriched in calcium sulfate. The results of the concentration measurement of fluoride in ash leachates solutions are probably underestimated when the studied waters are gypsum supersaturated.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных причин извержений вулканов является дегазация магмы. Одновременный выброс газов и пепла в атмосферу в процессе извержений приводит к захвату магматических летучих путем сорбции на поверхности частиц пепла. Известно, что данные о составе вулканических газов используются для прогнозирования извержений [8]. Как правило, потоки вулканических газов (например, CO_2 , SO_2 , H_2S и т.д.) значительно увеличиваются ближе к извержению. Кроме того, соотношения CO_2/SO_2 , SO_2/HCl и SO_2/HF в вулканических газах имеют тенденцию к снижению перед извержением. Определение концентраций вулканических газов производят путем отбора проб из фумарол или с использованием наземных или космических систем для дистанционного зондирования, основанных на спектроскопических методах измерения. Отбор проб не всегда возможен – на недоступных вулканах или во время извержений. Дистанционные методы сложны в использовании и дороги. Поэтому анализ водорастворимого комплекса пеплов – солей на поверхности частиц пепла, образованных в результате химических реакций адсорбированных вулканических газов с извлеченными из породы петрогенными компонентами – является одним из наиболее доступных источников информации о количественных соотношениях различных компонентов вулканических газов. В частности, при изучении водных вытяжек из пеплов вулкана Стромболи (Италия) сделан вывод, что полученные данные в определенной степени отражают состав шлейфа извержения [5]. При этом отмечается, что в перио-

ды высокой активности вулкана состав водорастворимого комплекса пеплов наиболее точно отражает состав эруптивных газов. После выпадения пепла на земную поверхность сорбированные вещества вымываются тальми и дождевыми водами, попадая в почву и гидросферу. Это требует оценки негативного воздействия на окружающую среду. Например, в результате извержения вулкана Руапеху (Новая Зеландия) в 1995-1996 гг. выпавший пепел покрыл пастбища, что привело к гибели нескольких тысяч овец от флюороза [7]. Исследование водных вытяжек из пеплов важно и для оценки баланса летучих компонентов, выбрасываемых вулканами при извержениях.

Состав водорастворимых веществ вулканических пеплов сложным образом зависит от многих факторов: типа магмы и состава тefры, стиля извержения, гранулометрического состава пепла, соотношения количества частиц пепла к эруптивным газам, температуры и химической истории частиц пепла в шлейфе, условий окружающей среды, включая ветер и влажность, и др. [2, 11]. Протоколы анализа образцов вулканического пепла в настоящее время находятся в процессе своего становления [9, 11]. Широко обсуждаются различные аспекты методик выщелачивания: параметры используемого растворителя (деионизованная вода, морская вода, имитатор желудочного сока и др.), время выщелачивания (от нескольких минут до нескольких дней), отношение твердого вещества к растворителю (от 1:1 до 1:1000). В настоящее время далеко не все методические вопросы можно считать решенными. Отметим, что в работе [11] рекомендуется соотношение пепел/вода равное

1:25, а в работе [9] рекомендуется анализ в двух повторностях – при соотношениях 1:20 и 1:100. Цель данной работы – изучение химического состава водных вытяжек из пеплов, изверженных некоторыми вулканами Курильских островов в 2009-2019 гг., и сопоставление с аналогичными данными по некоторым другим вулканам мира. Затрагиваются также методические особенности химического анализа водных вытяжек.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Отбор пеплов проводился для 5 вулканов Курильских островов, извержения которых происходили в 2009-2019 гг. [1, 3]. Две пробы взяты 26-28 июня 2009 г. на вулкане Пик Сарычева, который занимает северо-западную часть острова Матуа. 11-19 июня 2009 г. произошло одно из самых сильных исторических извержений этого вулкана, которое к тому же стало первым вулканическим извержением на Центральных Курилах в XXI в. Одна проба взята 24 августа 2010 г. на вулкане Экарма, расположенном на одноименном острове Северных Курил. Фреатическое извержение данного вулкана произошло в период с 16 по 30 июня 2010 г. Одна проба взята 3 апреля 2013 г. на вулкане Иван Грозный, расположенном в южной оконечности одноименного хребта, который протягивается через центральную часть острова Итуруп. В 2012 г., после 27 лет покоя, произошла очередная активизация этого вулкана. Всего было зафиксировано три эпизода эксплозивной активности: 16-29 августа 2012 г., 28-30 сентября 2012 г. и 3-4 апреля 2013 г., которые были представлены сериями фреатических и фреато-магматических взрывов с выбросом пеплового материала на высоту 1-3 км (максимальная – 6 км). Две пробы взяты 9 августа 2015 г. на вулкане Чиринкотан, расположенном на одноименном острове Большой Курильской гряды. 21 июля 2015 г. на вулкане наблюдалась отчетливая термальная аномалия и парогазовый выброс. На космоснимках за июль-август регулярно фиксировались термальные аномалии и парогазовые выбросы с небольшим количеством пеплового материала. Еще одна проба взята в августе 2019 г. на вулкане Райкоке, расположенном на одноименном острове Центральных Курил. 21-25 июня 2019 г. произошло мощное эксплозивное извержение этого вулкана.

Анализ химического состава водных вытяжек из вулканических пеплов выполнен в Центре коллективного пользования ИМГиГ ДВО РАН. Содержание Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} определяли методом ионной хроматографии на высокоэффективном жидкостном хроматографе LC-20 Prominence с кондуктометрической ячейкой (Shimadzu, Япония). Содержание общего азота, органического и неорганического углерода определяли на анализаторе углерода TOC-L CSN с приставкой TNM-L для определения общего азота

(Shimadzu, Япония). Время выщелачивания составляло, как правило, одни сутки при комнатной температуре. Соотношение пепла и воды составляло для разных проб от 1:5 до 1:50. При этом исследования в соотношении 1:10 проведены для всех проб. Водные вытяжки перед химическим анализом очищали с помощью мембранных фильтров (0,45 мкм). Для определения водородного показателя использовался портативный pH-метр WTW 3110 ProfiLine. Термодинамические равновесия рассчитывались в программе PHREEQC с использованием термодинамической базы данных PHREEQC.DAT [4].

Для сравнения использованы литературные данные [2, 5] о водорастворимом комплексе пеплов вулканов Камчатки (Безымянный, Карымский, Шивелуч, Кизимен, Жупановский, ТТИ-50, Ключевской, Алаид, Камбальный, Авачинский) и вулкана Стромболи. При этом в работе [2] не указано какое конкретное соотношение пепла и воды использовалось для каждой пробы. Есть только сведения, что оно составляло для разных проб 15-200 г/л. Поэтому в наших расчетах для вулканов Камчатки предполагается, что это соотношение составляет 1:25. В работе [5] не указан pH водных вытяжек. В наших расчетах для вулкана Стромболи предполагается, что pH составляет 4,5.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Суммарное содержание водорастворимых элементов в исследованных пеплах вулканов Курильских островов составляет от 0,1 до 4 г на 100 г пепла. Опираясь на относительными массовыми концентрациями сульфат-, хлорид- и фторид-ионов, мы видим, что эти пеплы обогащены SO_4^{2-} и обеднены F^- . Согласно работе [11] низкое относительное содержание F^- , как правило, характерно для андезитовых и дацитовых магм. При этом из всех типов магм для андезита наблюдается наибольшее относительное содержание SO_4^{2-} (до 100 %). Исходя из региональных характеристик, указанных в работе [11], пеплы вулканов Курильских островов по относительному содержанию SO_4^{2-} , Cl^- и F^- схожи с пеплами вулканов западной части США и Новой Зеландии. Имеется сходство и с пеплами некоторых вулканов Камчатки, хотя в последних наблюдаются в среднем более высокие концентрации F^- (рис. 1). При этом суммарное содержание водорастворимых солей в пеплах вулканов Камчатки ниже и редко превышает 1 г на 100 г пепла. Для сравнения пеплы вулкан Стромболи имеют в основном более высокие концентрации Cl^- и F^- , чем пеплы вулканов как Курильских островов, так и Камчатки. Заметим также, что пеплы вулканов Стромболи сильно варьируют в разные годы и по абсолютному содержанию водорастворимых элементов, и по их соотношению между собой. Это в очередной раз показывает, что состав

водорастворимого комплекса пеплов сложным образом зависит от множества разных факторов. На примере вулкана Эйяфьятлайокудль (Исландия) в работе [6] даже сделан весьма пессимистичный вывод о том, что химический состав водных вытяжек из пеплов никоим образом не отра-

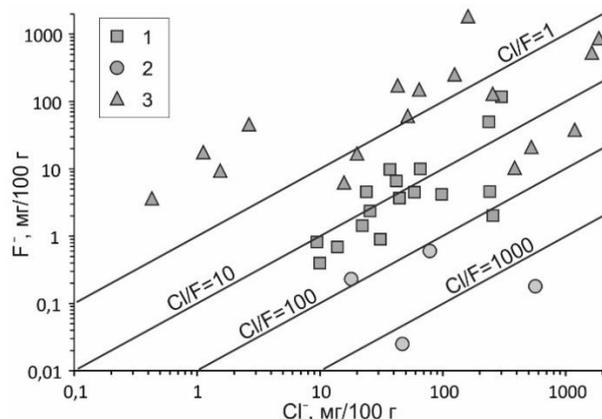


Рис.1. Содержание фторид- и хлорид-ионов в водных вытяжках из вулканических пеплов: 1 – вулканы Камчатки [2], 2 – вулканы Курильских островов; 3 – вулкан Стромболи, 2004-2009 гг. [5]

Рассуждая о несоответствии между водорастворимым комплексом пеплов и эруптивными газами необходимо затронуть методические вопросы химического анализа водных вытяжек. Для вулкана Стромболи при соответствующем пересчете получится, что в 2007-2009 гг. концентрации Ca^{2+} и F^- в водных вытяжках составляли 50-500 и 50-750 мг/л соответственно. Такие концентрации выходят далеко за пределы растворимости флюорита (рис. 2). Очень проблематично как-то объяснить эти высокие концентрации. Если взять данные по грунтовым и поверхностным водам, загрязненным фтором, то мы увидим, что максимальные концентрации F^- составляют всего 20-40 мг/л [10]. Отметим, что водные вытяжки из пеплов курильских и практически всех камчатских вулканов недонасыщены по флюориту. Для вулканов Райкоке и Экарма водные вытяжки перенасыщены по гипсу (при соотношении 1:10). Это накладывает ограничение (из-за равновесия с флюоритом) на концентрацию F^- , которая, согласно термодинамическим расчетам, не должна превышать 2 мг/л. Однако фторид-ион в этих вытяжках не обнаруживается совсем, причем даже после добавления в них извне водного раствора фторид-иона (с известной концентрацией).

жает пропорции S:Cl:F в вулканических газах. В частности, сказано, что абсорбция кислых газов на пепле почти линейно увеличивается при увеличении расстояния от вулкана. При этом скорость адсорбции для HF в 3 раза выше, чем для SO_2 и HCl.

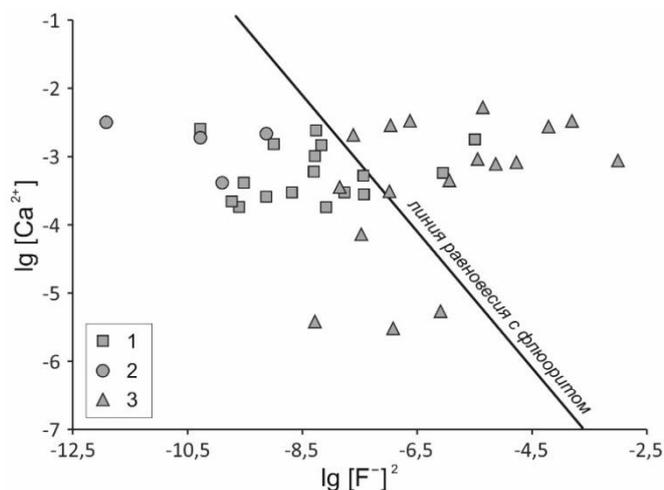


Рис.2. Равновесие водных вытяжек из пеплов с флюоритом (25 °С): 1 – вулканы Камчатки [2], при расчетах предполагалось, что химический анализ выполнен для отношения 1 г пепла на 25 мл воды; 2 – вулканы Курильских островов, химический анализ выполнен для отношения 1 г пепла на 10 мл воды; 3 – вулкан Стромболи, 2004-2009 гг. [5], химический анализ выполнен для отношения 1 г пепла на 25 мл воды, при расчетах предполагалось, что рН водных растворов равен 4,5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован химический состав водных вытяжек из 7 проб пеплов вулканов Пик Сарычева, Экарма, Иван Грозный, Чиринкотан, Райкоке (извержения 2009-2019 гг.). Водорастворимый комплекс пеплов зависит от многих факторов, поэтому для полноценных выводов необходимо отбирать пробы пеплов на протяжении достаточно длительного времени и на разных расстояниях от вулкана. Однако такая возможность отсутствует на труднодоступных вулканах Курильских островов. По сравнению с камчатскими вулканами пеплы курильских вулканов имеют повышенное содержание водорастворимых солей (как правило, сульфата кальция). При перенасыщении водных вытяжек по гипсу, вероятно, происходит занижение содержания фторид-иона – ниже концентраций, которые допустимы по термодинамическим расчетам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дегтерев А.В., Чибисова М.В. Извержение вулкана Райкоке в июне 2019 г. (о. Райкоке, центральные Курильские острова) // Геосистемы переходных зон. – 2019. – № 3. – С. 304-309.
2. Малик Н.А. Пеплы извержений вулканов Камчатки (2006-2013 гг.): состав, масса и водорастворимый комплекс. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст.

канд. геол.-мин. наук. – Петропавловск-Камчатский, 2019. – 28 с.

3. Рыбин А.В., Чибисова М.В., Дегтерев А.В., Гурьянов В.Б. Вулканическая активность на Курильских островах в XXI в. // Вестник ДВО РАН. – 2017. – № 1. – С. 51-61.

4. Appelo C.A.J., Postma D. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. – London: Taylor & Francis Group, 2005. – 683 p.

5. Bagnato E., Aiuppa A., Andronico D. et al. Leachate analyses of volcanic ashes from Stromboli volcano: A proxy for the volcanic gas plume composition // *Journal of Geophysical Research*. – 2011. – V. 116. – D17204.

6. Bagnato E., Aiuppa A., Bertagnini A. et al. Scavenging of sulfur, halogens and trace metals by volcanic ash: the 2010 Eyjafjallajökull eruption // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2013. – V. 103. – P. 138-160.

7. Cronin S.J., Neall V.E., Lecointre J.A. et al. Environmental hazards of fluoride in volcanic ash: A case study from Ruapehu volcano, New Zealand // *Journal of*

Volcanology and Geothermal Research. – 2003. – V. 121. – P. 271-291.

8. Lee S., Kang N., Park M. et al. A review on volcanic gas compositions related to volcanic activities and non-volcanological effects // *Geosciences Journal*. – 2018. – V. 22. – P. 183-197.

9. Stewart C., Damby D.E., Tomasek I. et al. Assessment of leachable elements in volcanic ashfall: a review and evaluation of a standardized protocol for ash hazard characterization // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2020. – V. 392. – 106756.

10. Vithanage M., Bhattacharya P. Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation // *Environmental Chemistry Letters*. – 2015. – V. 13. – P. 131-147.

11. Witham C.S., Oppenheimer C., Horwell C.J. Volcanic ash-leachates: a review and recommendations for sampling methods // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2005. – V. 141. – P. 299-326. DOI.10.31554/

Флюидосодержащие минералы – показатели метасоматического происхождения хромититов Йоко-Довыренского массива, Северное Прибайкалье

Кислов Е.В.

Геологический институт СО РАН, Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия, evg-kislov@ya.ru

Каменецкий В.С.

Геологический институт СО РАН, Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия, dima.kamenetsky@utas.edu.au

Вантеев В.В.

Геологический институт СО РАН, Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия, vanteev997@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Изучены хромититы в контаминированных дунитах Йоко-Довыренского дунит-троктолит-габбрового массива. Породообразующие минералы отличаются по составу от минералов других пород массива. Выявлено большое количество флюидсодержащих первичных минералов, минералов метасоматического парагенезиса. Хромититы представляют собой высокохромистые эндоскарны магматического этапа. Хлорная специализация флюидсодержащих минералов объясняется формированием массива в условиях континентального рифтогенеза на пассивной океанической окраине.

Fluid-containing minerals - chromitites metasomatic origin indicators, Yoko-Dovyren massif, North Baikal Region

Kislov E.V.

Geological Institute of SB RAS, Buryat state University, Ulan-Ude, Russia, evg-kislov@ya.ru

Kamenetsky V.S.

Geological Institute of SB RAS, Institute of Experimental Mineralogy of RAS, Chernogolovka, Russia, dima.kamenetsky@utas.edu.au

Vanteev V.V.

Geological Institute of SB RAS, Buryat state University, Ulan-Ude, Russia, vanteev997@mail.ru

ABSTRACT: Chromitites from contaminated dunites of the Yoko-Dovyren dunite-troctolite-gabbro massif have been studied. Rock-forming minerals differ in composition from minerals of other rocks of the massif. A large number of fluid-containing primary minerals, minerals of metasomatic paragenesis, were found. The chromitites represent a high-Cr skarns of magmatic stage. The Cl specialization of fluid-containing minerals is explained by the massif formation in the conditions of continental rifting on the passive oceanic margin.

ВВЕДЕНИЕ

Считается, что промышленные месторождения хромитовых руд образовались в магматическую фазу формирования гипербазитовых массивов. «Раннемагматические» хромититы образуют шпирь вкрапленных руд в дунитах и пластообразные залежи массивных руд, считающиеся результатом гравитационной дифференциации расслоенных ультрамафит-мафитовых массивов. «Позднемагматические» хромититы - линзы и жилы с резкими контактами, связываются с остаточными рудоносными расплавами, богатыми летучими компонентами. Выделяются также элювиальные и делювиальные россыпи.

На наш взгляд, трудно представить как формирование массивных хромититов за счет кристаллизационно-гравитационной дифференциации, которая, если происходит, может дать не более 5 % хромшпинели, так и хромитовый расплав. Офиолитовые гипербазиты по определению не кристаллизовались из магмы. За-

частую к немагматическим относят и ядра концентрически-зональных массивов. Тем не менее, многие исследователи не критически интерпретируют вещественные характеристики хромититов, исходя из магматических парадигм.

ОБЪЕКТ

Формирование хромититов изучено на примере Йоко-Довыренского массива. Йоко-Довыренский дунит-троктолит-габбровый интрузив расположен в 60 км северо-восточнее оз. Байкал (Северное Прибайкалье, Россия). Это линзовидное тело 26×3.5 км залегает субсогласно карбонатно-терригенных (преимущественно черносланцевых) толщ Сыннырского рифта [3, 7]. Входит в состав Сыннырско-Довыренского вулcano-плутонического комплекса возрастом ~728 млн. лет [1] относящегося к Иркутской крупной изверженной провинции [4, 12]. Особенность плутона - большое число ксенолитов вмещающих пород, превращенных в магнези-

альные, известково-магнезиальные скарны и роговики. Размеры ксенолитов варьируют от первых сантиметров до 100-150 м. Большинство апокарбонатных магнезиальных скарнов залегает в верхней части дунитового горизонта, формируя слой, субогласный со структурой массива [3, 5, 6, 13]. Скарны малоглубинные высокотемпературные.

К зоне развития магнезиальных скарнов в левом борту верховьев ручья Большой приурочены верлиты, диопсидиты и хромититы. Эндоконтактные верлиты и жильные диопсидиты отличаются широкими вариациями структур и минерального состава. Клинопироксен (диопсид до фассаита) образует наиболее крупные идиоморфные выделения, включающие изометричные резорбированные зерна оливина, кристаллы черной и зеленой шпинели. Оливин, реже пироксен, серпентинизированы по трещинам. Характерны гнезда, прожилки кальцита, хлорита амезита, крупные выделения сульфидов. Хромититы - чаще всего шпировидные сегрегации хромшпинели до 0.5-1 м в длину и 10-20 см в ширину (рис. 1), состоящие из 40-60% идиоморфной хромшпинели. Реже отмечаются жилки массивных хромититов до 2 см мощностью. Для них типичны оливин, ярко-зеленый клинопироксен, хлорит, зеленый или зеленовато-бурый гранат. Клинопироксен и хлорит часто обрастают зерна хромшпинели.

Ранее силикатные включения в хромшпинели описаны как единичные (редко 2-3), состоящие из паргасита и флогопита с высокими содержаниями Ti, Cr, Na, а также хлорита и карбоната. В качестве механизмов образования включений предложены футлярный рост, вызванный обогащением магмы водой и щелочами при взаимодействии с породами ксенолитов, или посткумулясная перекристаллизация хромшпинели [2].

Хромшпинель хромититов определена как пикотит и хромпикотит с преобладанием Al над Cr. Оливин характеризуется более высокой магнезиальностью ($Mg\#=0.97-0.89$) по сравнению с оливином из неконтаминированных дунитов ($Mg\#=0.87-0.85$) и в несколько раз более высокими содержаниями CaO (до 1.2 %, в среднем 1%). Клинопироксен ярко-зеленого цвета характеризуется высокими содержаниями Al_2O_3 (6-8%), Cr_2O_3 (1%) и TiO_2 (0.5-0.7%) [7, 8].

Мессбауэровские исследования хромшпинели и квантохимические расчеты показали, что температуры оливин-хромитового равновесия отвечают 1000-1130°C при фугитивности кислорода примерно на одну единицу логарифма выше буфера FMQ [8, 9]. Образование хроми-

титов объяснено реакцией разложения доломитов, захваченных пикритобазальтовой магмой [13] и высвобождения большого объема CO_2 - сильного окислителя. Значительный рост фугитивности O в окоскарновом пространстве должен был привести к усилению кристаллизации оксидных минералов [8, 9].



Рис. 1. Слева и по центру два прослоя хромититов, параллельных магнезиальному скарну (справа), образец B1b. Фото В.И. Урбазаева

МЕТОДЫ

В ходе этого исследования изучен минеральный состав хромититов. Образцы были залиты эпоксидной смолой, в сухую отшлифованы наждачной бумагой размерностью 800 μm , отполированы алмазной пастой на масляной основе размерностью 1 μm и очищены растворителем на нефтяной основе шеллитом. Шлифовка и полировка были выполнены с использованием керосина в качестве смазки во избежание утраты растворимых компонентов образцов. Крупнозернистая наждачная бумага использовалась в связи с большой разницей твердости силикатов и карбонатов, чтобы избежать потери более мягких минералов. Образцы были проанализированы растровым электронным микроскопом Hitachi SU-70 в Университете Тасмании, Австралия. Из образцов также изготавливались стандартные плоскополированные шлифы на эпоксидной смоле, проанализированные на электронном сканирующем микроскопе LEO 1430VP (Carl Zeiss, Германия) с энергодисперсионным спектрометром INCAEnergy 350 (Oxford Instruments Analytical Ltd.) в ГИН СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Структура породы панидиоморфнозернистая. Породообразующие минералы – оливин, диопсид и хромшпинель. Оливин зеленовато-бурый на свежем сколе и желтый на выветрелой поверхности. Представлен изометричными идиоморфными зернами размером от 0.2 мм до 4-5 мм преимущественно кристаллографических очертаний. Образует также округлые включения в более крупных зернах оливина, диопсида

и хромшпинели. Характерна ярко выраженная отдельность, напоминающая совершенную спайность, определяемая микроскопическими ламелями монтичеллита, сформированными распадом твердого раствора высококальциевого оливина [11]. Зачастую для оливина характерны вариации по составу, пятнистое распределение разных составов, реже зональность с увеличением железистости к периферии. В оливине отмечены включения хромшпинели, магнетита (иногда с включениями диопсида), монтичеллита (округлые, ограненные или лейстообразные), диопсида (округлые или лейстообразные), хлорапатита, пирротина, галита, хлоридов кальция, магния, железа, бария и калия. По многочисленным трещинкам развиты серпентин, хлорит, кальцит, магнетит.

Ярко-зеленый диопсид образует оторочки кристаллов хромшпинели и пойкилокристы, включающие а, возможно, и разъедающие округлые зерна оливина. Отмечены включения гроссуляра (как отдельные зерна, так и прожилки), магнетита, хроммагнетита, хромшпинели, хлорита, хлорапатита. Иногда на диопсид нарастает мелилит.

Хромшпинель черного цвета образует крупные изометричные зерна размером от 1 до 3 мм. При одном николе изотропная черного цвета с красноватым оттенком. Большинство зерен разбито трещинками, заполненными серпентином, хлоритом, кальцитом, магнетитом. Для зерен хромшпинели свойственны участки разного состава: высоко- и низко-глиноземистого вплоть до хромита с одной стороны и бесхромовой цинксодержащей шпинели с другой, оторочки, жилки, цепочки зерен хроммагнетита. Встречен кристалл хромшпинели, один угол которого сложен титаномагнетитом и отделен трещиной, заполненной хлоритом. Во флогопите отмечено футлярообразное зерно хромшпинели состава, в мас. %: 0.7 TiO₂, 11.05 Al₂O₃, 32.83 Cr₂O₃, 47.3 FeO, 7.4 MgO, 0.54 V₂O₃.

Включения в хромшпинели образуют хлорит, диопсид (иногда с включениями нефелина), оливин, магнетит, титаномагнетит, хроммагнетит, хромит, гроссуляр, паргасит, флогопит, апатит, хлор-, фторапатит, везувиан (иногда зональный), нефелин, куспидин, галит, пентландит, кальцит (редко с примесью Fe и Mg), серпентин, мелилит, перовскит, халькопирит, джерфшерит, галенит (рис. 2). Диопсид во включениях иногда последовательно обрастает гроссуляром, затем хлоритом. Непосредственно на границе с включением иногда развивается хроммагнетит, реже – хромит.

В основной массе хромититов отмечены хлорит, гроссуляр (иногда ядра кристаллов сло-

жены гидрогроссуляром или хроммагнетитом), флогопит, хлор-, фторапатит, кальцит, магнетит, пентландит, халькопирит, пирротин, галенит, магнезиальный сидерит. Отмечен прожилков диопсида, гроссуляра, апатита, хроммагнетита, хлорита среди более крупных зерен оливина. Встречена Ca слюда клинтонит CaAlMg₂(SiAl₃)O₁₀(OH)₂, характерная для скарнов, во включении в хлорапатите и на контакте хромшпинели и диопсида.

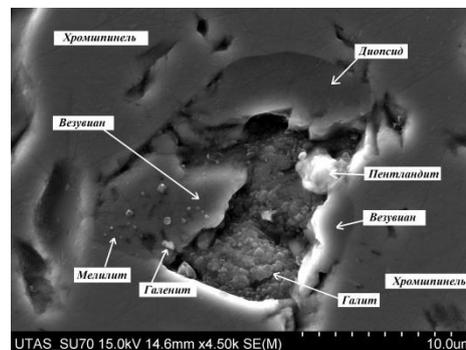


Рис. 2. Включение в хромшпинели, обр. 14-15

Зерна сульфидов содержат включения оливина и магнетита. Отмечены ксеноморфные зерна сульфидов по отношению к лейстам хлорита, пронизывающим их во всех направлениях. Встречено зерно пентландита с включением галенита и зональных кристаллов хроммагнетита с оторочкой магнетита. Между кристаллами хромшпинели встречен пентландит-кальцит-магнетитовый агрегат. Первичные сульфиды замещаются магнетитом, хроммагнетитом, борнитом, купритом, оксидами, гидроксидами, карбонатами Fe.

Серпентин, кальцит, хлорит выполняют трещины. В их прожилках обычен магнетит, встречаются галенит, кубанит. Прожилки кальцита крупнее - длиной 2-2.5 мм при ширине 0.1-0.2 мм. Кальцит и хлорит выполняют интерстиции зерен оливина, слагают идиоморфные зерна. В идиоморфных зернах кальцита встречаются пирротин-пентландитовые, пентландит-магнетитовые зерна.

ВЫВОДЫ

Таким образом, для хромититов Йоко-Довыренского массива характерна неоднородность по составу оливина и хромшпинели, которые обычно быстро уравниваются в магматической обстановке. Оливин содержит больше Mg и Ca, диопсид - Al, Cr, Ti, хромшпинель - Al в отличие от минералов интрузивных пород массива. Выявлено большое количество флюидсодержащих первичных минералов, не типичных для плутона в целом. Характерен метасоматический парагенезис минералов: гроссуляр, монтичеллит, везувиан, куспидин, кальцит, сидерит, мелилит, перовскит, клинтонит,

джер-фишерит. Необычны для такой ассоциации нефелин, галит и другие хлориды. Это свидетельствует о том, что хромититы в контаминированных дунитах Йоко-Довыренского массива представляют собой высокохромистые скарны магматического этапа, формирование которых связано с реакцией пикритобазальтового расплава с CO₂ флюидом и избыточным Са, экстрагированными при декарбонатизации доломитовых ксенолитов. Хлорная специализация флюидсодержащих минералов может объясняться формированием массива в условиях континентального рифтогенеза на пассивной океанической окраине.

Работа выполнена по госзаданию ГИН СО РАН № АААА-А17-117011650012-7 при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-05-00337. Изучение массива, экспедиционное исследование и опробование хромититов частично проведены при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-17-10129. Используются возможности Аналитического центра минералогических, геохимических и изотопных исследований ГИН СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арискин А.А., Конников Э.Г., Данюшевский Л.В., Костицын Ю.А., Меффри С., Николаев Г.С., Мак-Нил Э., Кислов Е.В., Орсов Д.А. Геохронология Довыренского интрузивного комплекса в Неопротерозое (Северное Прибайкалье, Россия) // Геохимия. - 2013. - № 11. - С. 955-972.
2. Кислов Е.В. Силикатные включения в хромшпинелях эндоконтактных дунитов Йоко-Довыренского массива // Геология и геофизика. - 1990. - №10. - С. 47-50.
3. Кислов Е.В. Йоко-Довыренский расслоенный массив. - Улан-Удэ: Изд. БНЦ СО РАН, 1998. - 265 с.
4. Мехоношин А.С., Эрнст Р., Сёдерлунд У., Гамильтон М.А., Колотилина Т.Б., Изох А.Э., Поляков Г.В., Толстых Н.Д. Связь платиноносных ультрамафит-мафитовых интрузивов с крупными изверженными провинциями (на примере Сибирского кратона) // Геология и геофизика. - 2016. - Т. 57, № 5. - С. 1043-1057.

5. Перцев Н.Н., Шабынин Л.И. Скарновые, карбонатные и бруситовые ксенолиты Йоко-Довыренского массива // Контактные процессы и оруденение в габбро-перидотитовых интрузиях. - М.: Наука, 1979. - С. 85-96.
6. Перцев Н.Н., Конников Э.Г., Кислов Е.В., Орсов Д.А., Некрасов А.Н. Магнезиальные скарны мервинитовой фации из ксенолитов в дунитах Довыренского расслоенного массива // Петрология. - 2003. т. 11, N 5. - С. 512-523.
7. Пушкарев Е.В., Кислов Е.В. Хромититы Йоко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье) как эндоскарны в контаминированных дунитах // Ультрамафит-мафитовые комплексы складчатых областей докембрия. Матер. междунар. конф. 6-9 сентября 2005 г. Энхалук на Байкале. - Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2005. - С. 89-93.
8. Пушкарев Е.В., Вотяков С.Л., Чашухин И.С., Кислов Е.В., Щапова Ю.В., Галахова О.Л. Рудные хромшпинелиды Йоко-Довыренского расслоенного массива (Северное Прибайкалье): состав, особенности структуры и условия образования // Ежегодник-2002. - Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2003. - С. 215-223.
9. Пушкарев Е.В., Вотяков С.Л., Чашухин И.С., Кислов Е.В. Оливин-хромшпинелевая окситермобарометрия ультрамафитов Йоко-Довыренского расслоенного массива // Доклады РАН. - 2004. - Т. 395, №1. - С. 108-112.
10. Рыцк Е.Ю., Шалаев В.С., Ризванова Н.Г., Крымский Р.Ш., Макеев А.Ф., Риле Г.В. Олоkitская зона Байкальской складчатой области: новые изотопно-геохронологические и петрохимические данные // Геотектоника. - 2002. - № 1. - С. 29-41.
11. Bailau R., Pertsev N.N., Kislov E.V., Galuskin E.V. Olivine with perfect cleavage from Yoko-Dovyren massif, Russia // Mineralogia – Special Papers. - 2008. - V. 32. - P. 41.
12. Ernst R.E., Hamilton M.A., Söderlund U., Hanes J.A., Gladkochub D.P., Okrugin A.V., Kolotilina T., Mekhonoshin A.S., Bleeker W., LeCheminant A.N., Buchan K.L., Chamberlain K.R., Didenko A.N. Long-lived connection between southern Siberia and northern Laurentia in the Proterozoic // Nature Geosciences. - 2016. - V. 9, No 6. - P. 464-469.
13. Wenzel T., Baumgartner L.P., Brüggmann G.E., Konnikov E.G., Kislov E.V. Partial melting and assimilation of dolomitic xenoliths by mafic magma: the Ioko-Dovyren Intrusion (North Baikal Region, Russia) // Journal of Petrology. - 2002. - V. 43, № 11. - P. 2049-2074.

Флюидосодержащие минералы дунитов Маринкина ультрамафит-мафитового массива, Средне-Витимская горная страна - индикаторы рудогенеза хромититов

Кислов Е.В.

Геологический институт СО РАН, Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия, evg-kislov@ya.ru

Каменецкий В.С.

Геологический институт СО РАН, Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия, dima.kamenetsky@utas.edu.au

Вантеев В.В.

Геологический институт СО РАН, Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия, vanteev997@mail.ru

Мальшев А.В.

Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия, waylander6@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Изучены дуниты с хромитовой минерализацией Маринкина концентрически-зонального массива. На основе изучения вещественного состава сделан вывод, что хромититы сформировались в процессе регенерации дунитов. Хлорная специфика флюидосодержащих минералов соответствует островодужной обстановке формирования интрузива.

Fluid-containing minerals from dunites of Marinkin ultramafic-mafic massif, Middle-Vitim mountain country - indicators of chromite ore genesis

Kislov E.V.

Geological Institute of SB RAS, Buryat state University, Ulan-Ude, Russia, evg-kislov@ya.ru

Kamenetsky V.S.

Geological Institute of SB RAS, Institute of Experimental Mineralogy of RAS, Chernogolovka, Russia, dima.kamenetsky@utas.edu.au

Vanteev V.V.

Geological Institute of SB RAS, Buryat state University, Ulan-Ude, Russia, vanteev997@mail.ru

Malyshev A.V.

Geological Institute of SB RAS, Ulan-Ude, Russia, waylander6@mail.ru

ABSTRACT: Dunites with chromite mineralization of the Marinkin concentric-zonal massif have been studied. Based on the study of the material composition, it is concluded that chromitites were formed during the regeneration of dunites. The chlorine specificity of fluid-containing minerals corresponds to the island-arc environment of the intrusive formation.

ВВЕДЕНИЕ

Считается, что промышленные месторождения хромитовых руд образовались в магматическую фазу формирования гипербазитовых массивов. «Раннемагматические» хромититы образуют шпильки вкрапленных руд в дунитах и пластообразные залежи массивных руд, считающиеся результатом гравитационной дифференциации расслоенных ультрамафит-мафитовых массивов. «Позднемагматические» хромититы - линзы и жилы с резкими контактами, связываются с остаточными рудоносными расплавами, богатыми летучими компонентами. Выделяются также элювиальные и делювиальные россыпи. На наш взгляд, трудно представить как формирование массивных хромититов за счет кристаллизационно-гравитационной дифференциации, которая, если происходит, может дать не более 5 % хромшпинели, так и хромитовый расплав. Офиолитовые гипербазиты по опреде-

лению не кристаллизовались из магмы. Зачастую к немагматическим относят и ядра концентрически-зональных массивов. Тем не менее, многие исследователи некритически интерпретируют вещественные характеристики хромититов, исходя из магматических парадигм.

ОБЪЕКТ

Маринкин дунит-троктолит-габбровый массив находится в бассейне руч. Маринкин в правом борту р. Тулдунь (левый приток р. Витим) выше устья р. Ирокинда. Массив закартирован Г.А. Кибановым в 1961-1963 гг. В 1964 г. при геологической съемке 1:50 000 В.С. Косинов отметил вкрапленность сульфидов и хромититы. В 1968 г. проведено детальное изучение интрузива [6]. Впоследствии изучалась в основном петрология плутона, но информация о нем публиковалась только в тезисах [4, 5, 9] и обзорных монографиях [1, 2, 8].

Вдоль длинной оси северо-западного направления (320-330°) pluton прослеживается на 5.5 км. Максимальная ширина в северо-западной части 4 км, в средней – 2 км; площадь – 11 км². Врез руч. Маринкин полностью вскрывает массив по вертикали на 700 м: в русле обнажаются метаморфизованные основные эффузивы.

По данным Sm-Nd метода возраст интрузива составляет 825±12 млн лет [3]. Маринкин массив отнесен к островодужной ассоциации [8]. Спектры РЗЭ сходны с таковыми других островодужных массивов (Аккермановский, Кирпичнинский, Гальмознанский, Лукиндинский, Мунилканский, Нуралинский, платиноносный пояс Урала). Массив сформировался в неопротерозойский этап ультрамафит-мафитового магматизма юго-восточного складчатого обрамления Сибирской платформы, связанный с формированием Байкало-Муйского океанического бассейна Палеоазиатского океана и Келянской островодужной системы. Вмещающие граниты близки к плагиогранитам руч. Кривой с возрастом 815 млн лет [7], ранее относимым к муйскому габбро-диорит-плагиогранитному комплексу.

Массив концентрически-зональный. Дуниты и плагиодуниты слагают ядро в форме эллипса площадью 2 км². По ним местами развиваются серпентиниты и серпентин-актинолитовые породы. Габбро и троктолиты практически повсеместно замещены цоизитовыми, цоизит- и сосюрит-актинолитовыми породами. Ультраосновные и основные породы связаны взаимными переходами и считаются внутрикамерными дифференциатами.

Минералы достаточно постоянные по составу. Оливин – хризолит (f = 9–16.3%), плагиоклаз – битовнит, реже анортит (An_{70–94}), клинопироксен – субкальциевый низкоглиноземистый высокомагнезиальный авгит (f = 13–23%), ортопироксен – алюмобронзит (f = 16.2%), амфибол – низкотитанистая роговая обманка (f = 19%), содержание Cr₂O₃ в хромшпинели составляет 19–32% [1].

ОРУДЕНЕНИЕ

Ультраосновные породы Маринкина массива повсеместно содержат вкрапленность сингенетичной аксессуарной хромшпинели от 2 до 10 %. Хромшпинель неравномерно рассеяна в дуните и образует изометричные зерна и октаэдры от сотых долей миллиметра до 0.6 мм. Мелкие кристаллы присутствуют в виде включений в оливине, более крупные, располагаясь кучно, тяготеют к стыкам зерен оливина. Хромшпинель содержит включения. В меланотроктолитах хромшпинель образует мелкие (до 0.5 мм) равномерно рассеянные октаэдры, часто с включениями, встречается как в интер-

стициях, так и в плагиоклазе, реже в оливине. Содержание Cr₂O₃ в дунитах и плагиодунитах достигает 1.5%.

Массивные и густовкрапленные хромититы в пределах дунитового ядра описали В.С. Косинов и Э.Л. Прудовский [6]. Хромититы слагают линейную зону протяженностью около 300 м и мощностью около 1 м, прослеженную по обломкам и глыбам в делювиальных развалах. Обломки хромититов отмечены и в других местах дунитового ядра. Визуально хромититы представляют собой среднезернистую породу черного цвета с округлыми зернами коричневого оливина. В контактовых частях рудной зоны количество оливина возрастает до 30–50%, хромитит приобретает пятнистый облик.

Хромшпинель образует кристаллы с преобладающей формой октаэдра, ксеноморфные зерна размером до 3–4 мм. Ее содержание в хромитите составляет от 50 % в густовкрапленных хромититах до 90 % в массивных. Минерал зачастую насыщен включениями. В массе хромшпинели отмечаются зерна и сростки кристаллов оливина. Их периферические части на границе с хромшпинелью содержат до 20–30 % мелких вростков хромшпинели. Центральная часть зерен и сростков оливина свободна от них. По периферии хромшпинель иногда окружена каймами магнетита или содержит его пластинки. В интерстициях отмечены оливин, карбонаты и пентландит, образующий червеобразные вростки в хромшпинели на контакте с оливином. Содержание Cr₂O₃ в хромитите достигает 18.87 %.

МЕТОДЫ

Образцы хромититов были залиты эпоксидной смолой, в сухую отшлифованы наждачной бумагой размерностью 800 μм, отполированы алмазной пастой на масляной основе размерностью 1 μм и очищены растворителем на нефтяной основе шеллитом. Шлифовка и полировка были выполнены с использованием керосина в качестве смазки во избежание утраты растворимых компонентов образцов. Крупнозернистая наждачная бумага использовалась в связи с большой разницей твердости силикатов и карбонатов, чтобы избежать потери более мягких минералов. Образцы были проанализированы растровым электронным микроскопом Hitachi SU-70 в Университете Тасмании, Австралия. Из образцов также изготавливались стандартные плоскополированные шлифы на эпоксидной смоле, проанализированные на электронном сканирующем микроскопе LEO 1430VP (Carl Zeiss, Германия) с энергодисперсионным спектрометром INCAEnergy 350 (Oxford Instruments Analytical Ltd.) в ГИН СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для дунитов с повышенной вкрапленностью хромшпинели в обнажении характерны изометричные формы отдельности и черный цвет выветрелой корки. Это массивные неоднородно-зернистые породы. Структура напоминает blastoporphyrную или гранулярную. Породы черные - оливин насыщен мельчайшими ламелями хромита и магнетита, образовавшимися в результате распада твердого раствора. Наблюдается их собирательная перекристаллизация. Оливин образует зерна размером от десятых долей до 10 мм. Расположение зерен крайне неоднородного размера незакономерное вплоть до включений мелких зерен оливина в крупных. Некоторые зерна оливина имеют клавишное погасание. Мелкие идиоморфные зерна однородные. В оливине включения магнетита, хлорита (с включениями пентландита, пирротина, магнезита), доломита (с включениями магнезита), сидерита, галита, брусита, диопсида, амфибола, аспидолита, халькопирита, пентландита, лейстоподобные реликты серпентина (с включениями пентландита). Хлорит и доломит образуют агрегаты в стыках зерен оливина, для хлорита характерны веерообразные формы сростков кристаллов. На некоторых участках в зерна оливина по краям внедряются кристаллы хлорита, из-за чего границы зерен оливина приобретают зазубренные очертания. Зерна оливина пересекаются трещинами, заполненными доломитом, иногда с пленками гидроксидов железа.

Хромшпинель представлена идиоморфными до ксеноморфных зернами до 1.5 мм, распределена по шлифу равномерно. Зерна меньшего размера и повышенного идиоморфизма образуют включения в оливине. В пределах зерен хромшпинели нередко отмечаются участки разного состава вплоть до чистого хромита. В некоторых зернах отмечено замещение по периферии и трещинам феррохромитом. В большинстве зерен хромшпинели наблюдаются включения оливина, хлорита, галита, доломита, амфибола (с включениями хлорита и пентландита), хлорамфибола (с включениями ортопироксена, хлорапатита, пирротина и халькопирита), диопсида, флогопита, аспидолита, хлорапатита, пирротина, пентландита, халькопирита, сфалерита, брусита, магнетита, кальцита, анкерита, магнезита, эпидота, серпентина, возможно хлоридов Ca, Mg, K, Fe (рис. 1). Нередко минералы включений с оторочкой хлорита. Диопсид во включениях обрастает то амфиболом, то оливином. Иногда это «незамкнутые атоллы». Иногда периферийная часть зерен хромшпинели насыщена идиоморфными лейстами хлорита. Отмечены галенит-пентландитовые про-

жилки по трещинам. Хромшпинель образует сростания со шпинелью и хлорапатитом, часто окружена хлоритом и доломитом, с которыми встречаются брусит, халькопирит, пентландит и флогопит, нередко корродируется и даже замещается ими. Брусит и доломит часто содержат железо. Реже отмечается оторочка диопсида. На контакте с хромшпинелью среди неизмененного оливина с эпидотом отмечен турмалин ферувит.

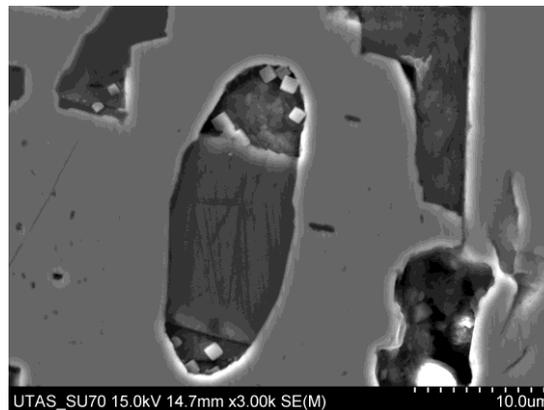


Рис. 1. Включения в хромшпинели в образце 27-15 (СЭМ): доломит (в центре, высокий рельеф), хлорит (верхняя и нижняя части включения в центре, включение слева вверху), галит (маленькие светлые кубики)

Амфибол образует включения в хромшпинели, зерна в основной массе, хлорит-доломитовом агрегате, иногда неоднородный по составу (Ti, Al, Fe, Na, Cl), содержит до 5% Cl и включения ильменита. Шпинель наблюдается в виде идиоморфных зерен, включений в оливине, обрастания хромшпинели. На контакте с хромшпинелью отмечается V-содержащий хроммагнетит. Магнетит образует идиоморфные зерна, прожилки, а также ламелли и цепочки каплеобразных выделений в оливине. Хлорит и доломит формируют идиоморфные зерна, агрегаты. Отмечены «карманы» в зернах оливина, сложенные доломитом и хлоритом с подчиненными амфиболом, хромшпинелью, халькопиритом. Зерна оливина пересекаются трещинами, выполненными доломитом, иногда с пленками гидроксидов Fe. Реже встречаются магнезит, сидерит, кальцит, анкерит. Брусит, магнезит, кальцит и доломит часто содержат Fe, доломит – Sr, Mn. Кальцит иногда содержит Mg, включения магнезита. Встречено идиоморфное зерно магнезита с центральной зоной доломита. Зерна сульфидов до 0,5 мм, часто состава пентландит ± пирротин ± халькопирит (иногда со структурами распада пентландита) ± хромшпинель ± хромит, сростания с хлорапатитом, амфиболом, магнетитом, магнезитом, включения доломита, барита, магнезита, сидерита, хлорита

и серпентина. Обычно зерна сульфидов интерстициальные, в том числе в центральной части агрегатов доломита. Отмечены как идиоморфные зерна халькопирита и пентландита в оливине, так и прожилки пентландита, пирротина, халькопирита по трещинам в нем. Среди агрегата оливина, амфибола и хлорамфибола обнаружена интерстиция: стенки - Mg-содержащий магнетит, далее – пентландит, халькопирит, сфалерит и кубанит, в центре – магнетит с Mg и Ni, сидерит с Zn, Ni, Mg, Mn, гетит с Mg. Отмечены замещение магнетитом по периферии, трещинам и пятнами, оторочки и замещение сидеритом. Пентландит по трещинкам замещается миллеритом. Среди оливина найден кубанит. В магнетите отмечено зерно гринокита CdS с изоморфной примесью Fe, Cu и Zn.

ВЫВОДЫ

Особенности Маринкина массива свидетельствуют о многократной перекристаллизации при изменении геологических и термодинамических условий и значительном термальном и флюидном воздействии поздних гранитов. В результате ультраосновные породы были регенерированы, а основные – изменены. Хромиты обнаружены на вершине гольца, что необычно для такого оруденения, для которого более характерно нахождение в придонных частях интрузивов. Широко развиты первичные флюидсодержащие минералы. Идиоморфные включения хлорита в хромшпинели показывают, что зерна последней формировались путем собирательной перекристаллизации. Необычны реликтовый серпентин и незначительная серпентинизация, немагматический состав включений в хромшпинели, оливине и сульфидах, интерстициального парагенезиса, неоднородный состав оливина и хромшпинели, клавишное погасание и ламелли в оливине, идиоморфность хлорита, развитие изометричного магнетита, не содержащего Ti. Хромитовое оруденение сформировалось в процессе регенерации дунитов. Хлорная специфика флюидсодержащих минералов соответствует островодужной обстановке формирования интрузива.

Исследование выполнено в рамках госзадания ГИН СО РАН, № гос. рег. АААА-А17-117011650012-7 при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-05-00337 с использованием возможностей Аналитического центра минералогических, геохимических и изотопных исследований ГИН СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балыкин П.А., Поляков Г.В., Богнибов В.И., Петрова Т.Е. Протерозойские ультрабазит-базитовые формации Байкало-Становой области. Новосибирск: Наука, 1986. 200 с.
2. Грудинин М.И. Базит-гипербазитовый магматизм Байкальской горной области. Новосибирск: Наука, 1979. 156 с.
3. Изох А.Э., Гибшер А.С., Журавлев Д.З., Балыкин П.А. Sm-Nd данные о возрасте ультрабазит-базитовых массивов восточной ветви Байкало-Муйского офиолитового пояса // Доклады академии наук. 1998. Т. 360. № 1. С. 88–92.
4. Кислов Е.В., Малышев А.В., Вантеев В.В. Маринкин ультрамафит-мафитовый массив, Средне-Витимская горная страна – геодинамика и состав рудообразующего комплекса // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии: Пятая Всерос. науч. конф. с международ. участием: сб. докладов. Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2018. Т. 1. С. 33-36.
5. Кислов Е.В., Малышев А.В., Орсов Д.А., Балыкин П.А. Маринкин массив – платинометалло-медно-никелевое рудопроявление в Средне-Витимской горной стране // Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2009. Т. 1. С. 222–225.
6. Прудовский Э.Л., Грудинин М.И. Особенности геологического строения и вещественного состава дунит-троктолитового массива Маринкин (Средне-Витимская горная страна) // Геологические формации Прибайкалья и Забайкалья. Чита, 1972. С. 13–14.
7. Рыцк Е.Ю., Амелин Ю.В., Ризванова Н.Г., Крымский Р.Ш., Митрофанов Г.Л., Митрофанова Н.Н., Переляев В.И., Шалаев В.С. Возраст пород Байкало-Муйского складчатого пояса // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2001. Т. 9. № 4. С. 3–15.
8. Цыганков А.А. Магматическая эволюция Байкало-Муйского вулканоплутонического пояса в позднем докембрии. Новосибирск: СО РАН, 2005. 306 с.
9. Kislov E.V., Malyshev A.V., Orsoev D.A. Marinkin massif – platinum metals-nickel-copper locality at Middle Vitim mountain region, East Siberia // Northwestern Geology. 2009. Vol. 42. P. 185–188.

Плейстоценовые ингрессионные аквальные бассейны и формирование осадочных толщ в межгорных впадинах Байкальской рифтовой зоны

Коломиец В.Л.

Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия, kolom@ginst.ru

Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова, Улан-Удэ, Россия

АННОТАЦИЯ. В днищах межгорных впадин Байкальской рифтовой зоны (от Муйско-Куандинской на северо-восточном фланге до системы Тункинских впадин на юго-западе) в плейстоцене преобладало флювиальное и лимническое накопление отложений. Осадочные комплексы высоких террас (VII-IV) формировались преимущественно в аллювиально-озерной среде, а низких (III-I) – накапливались в речных условиях. Четыре эпизода поднятия уровня Байкала, соответствующие фазам тектонической активизации территории, сопровождались ингрессиями вод в речные долины его бассейна и образованием стационарных неглубоких озерных проточных водоемов в суходольных впадинах. С понижением уровня Байкала происходила деградация этих водоемов [2].

The Pleistocene ingression aquatic basins and the formation of sedimentary strata in the intermontane depressions of the Baikal rift zone

Kolomiets V.L.

Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia, kolom@ginst.ru

Dorzhii Banzarov Buryat State University, Ulan-Ude, Russia

ABSTRACT: On the bottoms of the intermontane depressions of the Baikal rift zone (from Muya-Kuanda on the northeastern flank to the system of Tunka depressions in the southwest), fluvial and lacustrine accumulation of deposits prevailed during the Pleistocene. The sedimentary complexes of high terraces (VII-IV) were formed mainly in the alluvial-lake environment, and low (III-I) accumulated in river conditions. Four episodes of raising the level of Baikal, corresponding to the phases of tectonic activation of the territory, were accompanied by water ingresses into the river valleys of its basin and the formation of stationary shallow lake flowing reservoirs in dry basins. With a decrease in the level of Baikal, these water bodies degraded [2].

ВВЕДЕНИЕ

Плейстоценовый структурный ярус Байкальской рифтовой зоны (БРЗ) представлен преимущественно алевритово-псаммитовыми отложениями днищ впадин: Муйско-Куандинской, Парамской, Верхнеангарской, Баргузинской, Усть-Баргузинской, Налимовской, Нижнетуркинской, Котокельской, Тункинской и Усть-Селенгинской. Осадочным толщам свойственны однообразные внешние признаки – сходная цветовая гамма, литологический состав и текстура. Они слагают не менее 7-ми эрозионно-аккумулятивных и аккумулятивных террасовых уровней. В Муйско-Куандинской впадине определено 8 уровней [1]. По своему происхождению уровни относятся к флювиальной и лимнической группам аквального парагенетического ряда континентальных осадочных образований [2].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При осуществлении литолого-стратиграфических и палеогеографических реконструкций в Восточном Прибайкалье применяется ситовой гранулометрический анализ, основными способами обработки которого являются графический и статистический методы [5]. Для отложений, аквальный генезис которых достоверно

подтверждается всеми присущими для данного типа особенностями, в первом приближении можно восстановить параметры речного потока (палеопотамологический анализ), транспортировавшего и отлагавшего осадочный материал, используя установленные связи и закономерности между различными гидродинамическими характеристиками, принятыми в гидрологии [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

VIII террасовый уровень относится к позднему плиоцену – эоплейстоцену (высота 160-200 м) и развит в Муйско-Куандинской впадине [1]. Представлен мелкоструктурными горизонтально-слоистыми песками береговых и прибрежных фаций озерной макрофации, которые накапливались в неглубокой акватории стационарных проточных лимнических водоемов с малым волнением и придонным субламинарно-супензионным течением. Мелко-среднезернистые псаммиты с наклонной и волнистой текстурой формировались меандрирующими водотоками речного облика с замедленным слаботурбулентным однонаправленным поступлением воды в русловых и пойменных фациях речной группы фаций.

VII террасовый уровень рубежа эоплейстоцена – плейстоцена (высота 110-160 м) изучен в опущенных блоках днищ и по периферии Верхнеангарской, Муйско-Куандинской, Парамской, Баргузинской, Налимовской, Котокельской и Тункинской котловин. Осадки – субгоризонтально-слоистые тонко-мелкозернистые пески, алевропески и алевролиты, аккумуляровавшиеся в проточных лимнических водоемах с небольшими глубинами (до 3-5 м). Для палеопотоков перечисленных впадин реконструированы сходные динамические параметры. Они имели равнинный (число Фруда, $Fr < 0,1$), реже полугорный ($Fr = 0,1-0,2$) типы натуральных открытых русел с площадью водосбора $> 100 \text{ км}^2$ в комфортных условиях пребывания ложа и беспрепятственного движения воды (коэффициент шероховатости ложа, $n > 40$). Начальным моментом движения наносов в руслах палеорек являлся порог минимальных значений срывающих скоростей водного потока $0,3-0,4 \text{ м/с}$. Аккумуляция начиналась с падением придонной скорости до $0,2 \text{ м/с}$. Палеорекам были свойственны узкие рамки изменений скоростного режима течения воды от $0,4$ до $0,5 \text{ м/с}$, а также уклонов продольного профиля – от $0,2$ до $0,7 \text{ м/км}$. В подавляющем большинстве случаев динамика потоков характеризовалась переходным режимом осаждения между турбулентным и ламинарным типами, что соответствует способу переноса в виде сальтации с подчиненной ролью суспензий. Малые значения ϕ -критерия устойчивости русел (< 100 единиц) конкретизируют исследуемые флювиальные системы как немобильные, которые вряд ли могли осуществлять масштабную разрушительную работу по изменению гидрографической сети и рельефа в целом. В фациальном отношении изучаемый гранулометрический спектр принадлежит полю совмещения лимнических и аллювиальных условий седиментации с преимущественным распространением прибрежно-береговых фаций озерной группы и меньшим – русловых и пойменных речной группы.

VI, V и IV террасовые уровни. Ранне-среднеплейстоценовые отложения, слагающие уровни $80-100 \text{ м}$ (VI), $50-80 \text{ м}$ (V) и $25-50 \text{ м}$ (IV), развиты повсеместно во всех межгорных рифтовых впадинах. Они сложены слоистыми крупно-средне-мелкозернистыми песками с субгоризонтальной, наклонной и косой слоистостью. Подчиненную роль играют пограничные разности обломочного спектра.

Осадкообразование террасовых уровней протекало в близких условиях неглубоких устойчивых озерных незастойных водоемов (от $2-3$ до $5-7$, редко 10 м). Материал доставлялся рав-

нинными, в основном полугорными ($Fr = 0,1-0,3$), горно-грядовыми ($Fr = 0,3-0,5$) потоками с площадью водосбора $> 100 \text{ км}^2$ постоянных, хорошо разработанных русел со свободным течением воды в благоприятных и весьма благоприятных условиях положения ложа ($n = 30-40$). Срывающие скорости варьировали от $0,3$ до $1,3 \text{ м/с}$, скорости отложения – от $0,2$ до $0,8 \text{ м/с}$, поверхностные скорости течения – от $0,3$ до $2,0 \text{ м/с}$, уклоны водного зеркала – от $0,5$ до 2 м/км . Режим осаждения был слаботурбулентным и переходным, господствовал скачкообразный способ транспортировки от фазы гладкого дна к появлению грядовых подвижных форм руслового рельефа. По ϕ -критерию устойчивости такие палеопотоки определяются как слабоподвижные.

По генетико-фациальной природе осадки высоких террас аккумуляровались:

а) в мелководных, достаточно крупных, проточных лимнических водоемах с малоамплитудным характером волновых колебаний и разветвленной сетью придонных течений, приведших к образованию субгоризонтально-слоистых алевроитово-тонкопесчаных пород береговых и прибрежных фаций лимнической макрофагии;

б) в однонаправленных слабодинамичных и немобильных речных потоках с замедленным движением воды ввиду их подпора в придельтовом положении русел с появлением наклонно- и косослоистых мелко-среднезернистых песков русловых и пойменных фаций речной макрофагии.

III, II и I надпойменные террасы. Комплекс аллювиальных террас $15-25 \text{ м}$ (III), $9-12 \text{ м}$ (II), $4-9 \text{ м}$ (I) сформирован позднеплейстоценовыми отложениями, широко распространенными во всех отрицательных морфоструктурах БРЗ. Осадки – субгоризонтально- и косослоистые мелко-среднезернистые пески с добавками гравийно-галечных включений и примесями алевроитово-пелитовых частиц. Средой их накопления были стационарные слабоподвижные, подвижные извилистые потоки полугорного и горного грядового типа в благоприятных и обычных условиях состояния коренного ложа с особенностями в направлении водных струй течения и рельефе дна со срывающими скоростями $0,3-2,0 \text{ м/с}$, скоростями отложения $0,2-1,3 \text{ м/с}$, поверхностными скоростями течения $0,3-3,0 \text{ м/с}$, уклонами водного зеркала $0,5-10,0 \text{ м/км}$. Седиментационный режим характеризовался турбулентным и переходным типами осаждения и переносом дезинтегрированного вещества, главным образом, сальтацией, качением и волочением обломков по дну, что подтверждается значениями универсального кри-

терия Ляпина (0,20-0,72). Гидродинамические параметры палеопотоков в значительной степени сопоставимы с подобными показателями современных главных рек рифтовых впадин – Верхней Ангары, Муи, Баргузина, Турки, Иркута.

Что же послужило основой столь длительного существования аквального седиментогенеза в межгорных впадинах центральной части Байкальской рифтовой зоны во временном диапазоне от эоплейстоцена до конца среднего плейстоцена. Ясно, что исключительность геологической структуры или особенности протекания экзогенных процессов в отдельных изучаемых котловинах не могли оказать никакого воздействия на столь протяженную территорию – от бассейна р. Иркут на юге до среднего течения р. Витим на севере. Следовательно, такими причинами были только те явления, которые имели всеобъемлющий характер и прямую связь с эволюцией природной среды данного региона.

Обратимся к позднекайнозойской истории Прибайкалья – могли ли известные нам события привести к возникновению особых условий осадконакопления в БРЗ, следы которых отчетливо фиксируются наличием мощных (первые сотни метров) песчаных толщ высокого террасового комплекса во всех без исключения впадинах, крупных и более мелких. В первую очередь обращают на себя внимание процессы тектогенеза.

Первой такой фазой, проявившейся не только на территории БРЗ, но и Центральной Азии была раннеприморская фаза (1,3-1,1 млн. лет) с быстрым подъемом западного борта Байкальской впадины, прекращением ленского стока Байкала через р. Пра-Манзурку и, как следствие, - ингрессионным повышением уровня его вод и формированием осадочных толщ на восточном побережье. Эоплейстоценовый тектонический подпор имел место и в крайней, северо-восточной оконечности исследуемого района – в Муйско-Куандинской впадине (Северо-Муйское сужение р. Витим) [2].

По результатам спорово-пыльцевых анализов (Баргузинская впадина) и радиотермолюминесцентного (РТЛ) датирования ($1,0 \pm 0,09$ млн. лет, Налимовская впадина) самый высокий, VII террасовый уровень по своему образованию соответствует данному временному промежутку тектонической активизации. Поэтому главенство комплексных лимно-аллювиальных и лимнических обстановок седиментогенеза при накоплении седьмого уровня можно сопоставить с первой ингрессией вод Байкала в речные долины и межгорные впадины байкальского направления стока, что привело к появлению

достаточно крупных, но не отличавшихся большими глубинами, озер в днищах котловин с палеопритоками равнинного (ввиду препятствия оттоку) и полугорного типов.

Вторым моментом тектонического и вулканического оживления этой территории явилась позднеприморская фаза (800-600 тысяч лет), во время которой произошло интенсивное воздымание западного плеча Байкальского рифта. Она способствовала новому подъему уровневой поверхности оз. Байкал, последующей второй ингрессии и аккумуляции, по мнению Н.А. Логачева, «теплых» досамаровских песчаных горизонтов Забайкалья и Прибайкалья. Свидетельства ее, по нашим исследованиям, представлены VI эрозионно-аккумулятивным террасовым уровнем, получившим самое широкое распространение во всех впадинах байкальского типа. Подтверждением этому является РТЛ-возраст отложений основания Верхнего Куйтуна (Баргузинская впадина) 790 и 830 тыс. лет, а также спорово-пыльцевые спектры (Муйско-Куандинская, Баргузинская, Усть-Баргузинская котловины), указывающие на существование умеренно-теплых и влажных климатических условий. Толща имеет аквальное происхождение с соответствующим набором динамических параметров аккумуляции осадков.

Хубсугульская фаза тектонической активизации (600-400 тысяч лет) вызвала структурную перестройку данной территории, сопровождающуюся прекращением вулканизма в центральной части БРЗ (Витимское плоскогорье, Тункинская впадина, Джидинский район). Очевидно, что такое, столь значимое, событие не могло не отразиться на характере развития других природных явлений, способствовавшее, в частности, проявлению третьей ингрессии байкальских вод. Высота ее достигала ста метров выше современного [4]. В рельефе днищ впадин БРЗ она привела к образованию V эрозионно-аккумулятивного уровня комплексного озерно-речного генезиса. Осадки из урочища Верхний Куйтун, продатированные РТЛ-методом (почти тот же временной диапазон – от 380 до 460 тыс. лет), отлагались в постоянных лимнических водоемах с проточным режимом. Последняя, тыйская фаза тектонической активизации (150-100 тыс. лет), ознаменовавшая переход к ангарскому стоку вод оз. Байкал обусловила четвертое внедрение байкальских вод во впадины, открытые к Байкалу, возникновение и удержание там неглубоких озеровидных бассейнов, в которых и был сформирован IV террасовый уровень (РТЛ подтверждение получено для Баргузинской, Нижнетуркинской и усть-селенгинской части Байкальской впадин).

Могли ли климатические условия – неоднократные эпохи потеплений и похолоданий среднего и позднего неоплейстоцена – стать первопричиной столь масштабных преобразований в Прибайкалье? Основываясь на богатом палеофлористическом материале, И.Н. Резанов [4] исключал такую возможность, как основу сценариев общерегиональных событий, хотя две стадии продолжительных оледенений северной части Прибайкалья в самаровское и тазовское время среднего неоплейстоцена приводили к образованию подпрудных ледниковых озер в системе Муйских впадин и накоплению песков лимнического генезиса [1].

Происхождение низкого террасового комплекса межгорных впадин установлено как аллювиальное. Но в Усть-Селенгинской, Котокельской, Нижнетуркинской, Налимовской, Усть-Баргузинской впадинах, т.е. в отрицательных морфоструктурах, имеющих самые низкие гипсометрические уровни днищ на прямом контакте с оз. Байкал, в строении надпойменных террас присутствуют толщи озерного генезиса. Одной из возможных причин их появления могли быть кратковременные поднятия уровня вод Байкала с последующей их ингрессией, не исключено, и внешнего характера, что указывает на одни и те же неотектонические и палеоклиматические факторы седиментогенеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следовательно, большие по мощности алевритово-псаммитовые осадки, слагающие комплекс террасовых уровней и получившие повсеместное развитие во всех рифтовых впадинах, имеют аквальный характер седиментации. Структурно-текстурные свойства осадочных пород позволяют подразделить их на две основные толщи, коррелируемые с этапами образования высоких террасовых уровней и низких надпойменных террас. Высокие террасовые уровни (VII-IV, время накопления: эоплейстоцен – конец среднего плейстоцена) комплексного флювиально-лимнического генезиса формировались главным образом по констративному типу в обстановках устойчивого подпора рек с возникновением и длительным существованием неглубоких проточных стационарных озеровидных объектов в днищах впадин. Позднеплейстоценовое осадкообразование низкого террасового комплекса (III-I уровни) характеризовалось преобладанием речных условий седиментации – в разрезах преобладают русловые и, как правило, венчающие их пойменные фации перстративной фазы аккумуляции, примерно равные нормальным мощностям аллювия.

Причинами, побудившими доминирование водного происхождения осадочных толщ высокого террасового комплекса, явились неоднократные ингрессии вод Байкала (не менее 4-х эпизодов) в речные долины байкальского направления стока на фоне охвативших Прибайкалье дифференцированных тектонических движений 4-х фаз активизации – раннеприморской (1,3-1,1 млн. лет), позднеприморской (800-600 тыс. лет), хубсугульской (600-400 тыс. лет) и тыйской (150-100 тыс. лет). В позднем неоплейстоцене спуск ингрессионных вод завершился практически повсеместно, впадины стали суходольными, что подтверждается формированием низких террас. Для котловин, открытых к Байкалу, имеются отдельные толщи лимнического генезиса, связанные с возможными кратковременными поднятиями уровня его вод или существованием реликтовых озер – остатков крупных среднеплейстоценовых водоемов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геоморфология Северного Прибайкалья и Станового нагорья / Базаров Д.-Д.Б., Резанов И.Н., Будаев Р.Ц. и др. – М., Наука, 1981. 198 с.
2. Коломиец В.Л. Седиментогенез плейстоценового аквального комплекса и условия формирования нерудного сырья суходольных впадин Байкальской рифтовой зоны // Автореф. дисс. ...канд. геол.-минер. наук. – Иркутск, 2010.
3. Коломиец В.Л. Реконструкции параметров палеопотоков по ископаемым осадкам // Вестник Бурятского университета. Серия 3: география, геология. Вып. 2. – Улан-Удэ, 1998. С. 92–100.
4. Резанов И.Н. Кайнозойские отложения и морфоструктура Восточного Прибайкалья – Новосибирск: Наука, 1988. 128 с.
5. Шванов В.Н. Песчаные породы и методы их изучения. – Л.: Недра, 1969.

Кайнозойская история водного седиментогенеза Западного Забайкалья

Коломиец В.Л., Будаев Р.Ц.

Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия, kolom@ginst.ru

Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова, Улан-Удэ, Россия

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены вопросы аквального седиментогенеза и формирования осадочных толщ в разные временные срезы кайнозоя Западного Забайкалья. По материалам бурения установлено наличие полифациальных осадков водного генезиса эоцена – олигоцена и миоцена, что указывает на существование палеостока Селенги в сторону Сибирской платформы с этого времени вдоль уже существовавшей antecedentной долины в Хамар-Дабанском сужении. Трансгрессивный тип осадконакопления был свойственен плиоцен-среднеплейстоценовому временному отрезку кайнозоя, в результате чего во всех впадинах Западного Забайкалья формировались повышенные мощности лимноаллювия, вызванные развитием подпора и временных прекращений стока вследствие поднятия юго-западного горного обрамления Байкальской впадины. Для позднего плейстоцена – голоцена характерно суходольное развитие впадин и накопление осадков перстративной фазы аллювиальной аккумуляции.

Cenozoic history of water sedimentogenesis in Western Transbaikalia

Kolomiets V.L., Budaev R.Ts.

Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia, kolom@ginst.ru

Dorzhi Banzarov Buryat State University, Ulan-Ude, Russia

ABSTRACT: The paper considers issues of aquatic sedimentogenesis and the formation of sedimentary strata at different time sections of Western Transbaikalia during the Cenozoic. Based on drilling materials, the presence of polyfacial sediments of the water genesis of the Eocene – the Oligocene and Miocene was established, which indicates the existence of the Selenga river flow towards the Siberian platform from that time along the already existing antecedent valley in the Khamar-Daban narrowing. The transgressive type of sedimentation was characteristic of the Pliocene-Middle Pleistocene time interval of the Cenozoic, as a result of which increased lacustrine-alluvial thicknesses were formed in all the depressions of Western Transbaikalia, caused by the development of backwater and temporary cessation of flow due to the rise of the southwestern mountainous frame of the Baikal Depression. The Late Pleistocene – Holocene is characterized by the upland development of depressions and the accumulation of sediments of the perstrative phase of alluvial accumulation.

ВВЕДЕНИЕ

В процессе морфотектонического анализа рельефа Западного Забайкалья и исследования коррелятивных ему отложений выявлен существенный пробел в изучении палеоген-неогеновых толщ. В результате литолого-минералогических, палеогеологических и палинологических исследований получен материал, который дает основание по ареалам распространения тех или иных возрастных толщ достаточно уверенно установить во впадинах их распространение и определить направление палеостока на данном этапе.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При изучении осадочных толщ применялся стандартный комплекс литолого-фациальных исследований с получением полного ряда количественных характеристик процесса седиментации. При общих и региональных реконструкциях изменений климата и физико-географических условий данного региона использовался палинологический метод, основанный на изучении растительных остатков (спор и пыльцы), захороненных в различных отложениях.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эоцен-олигоценовые отложения обнаружены в Хамар-Дабанском antecedentном сужении долины р. Селенга вблизи уровня воды у правого склона, а также в разрезе аллювия р. Уда, вскрытом скважиной №703 в Нижне-Удинской впадине [5].

У правого склона долины р. Селенга они залегают в основании 25-метровой террасы до 2,0 м выше уреза воды и вскрываются горными выработками. Это – мелкозернистые кварцполевошпатовые пески желтого цвета. Согласно литологическому анализу, условиям их накопления соответствовал спокойный турбулентный поток широкого речного русла с озеровидными расширениями, малыми скоростями, глубинами и уклонами водного зеркала. Полное отсутствие глинистых частиц дает основание отнести эти осадки к прибрежной фации с наложенной волновой переработкой материала. Это подтверждается значением коэффициента вариации ($v=0,39$), который указывает на близость придельтовой части водоприем-

ного бассейна. Обоснованием для установления эоцен-олигоценного возраста послужило распространение во время осадконакопления лесной растительности тропического облика (*Podozamites*, *Bennettites*, *Araucariaceae*, *Podocarpus*, *Ginkgo*, *Cupressaceae*, *Abies*, *Larix*, *Tsuga*, *Ephedra*), наличие споровых растений *Schizaea dorogensis* Chlon., *Gleichenia*, *Osmunda* sp., *Salvinia* sp., *Lygodium* (2 вида), *Aneimia tricastata* Bolh., большое количество травянистой растительности, неопределенных трехбороздных форм и единичные находки *Tricolporites* sp. [2].

В долине р. Уда, в районе с. Старая Курба скважиной №703 вскрыт 70-метровый разрез аллювиально-озерных отложений, представленный переслоенными слабосцементированными песчаниками разной зернистости с алевритами, местами углефицированными. Нижняя часть разреза сложена крупнозернистыми плотносцементированными верхнемеловыми песчаниками. С постепенным переходом через глинистый прослой на верхнемеловых песчаниках залегает пачка алевритов с остатками растительного детрита на глубине от 70 до 64 м. На основании палинологических определений толща делится на два горизонта. Для нижнего (70-67 м) характерен спорово-пыльцевой спектр с преобладанием древесно-кустарниковых растений (до 74,3%) и участием споровых до 21,5%. Несмотря на присутствие меловых форм (древних голосеменных), в спектре доминирует пыльца широколиственных влаголюбивых растений (*Platanus* sp., *Palmae* sp., *Sabal* sp.), характерно присутствие пыльцы формального рода *Extratropopollenites*. В споровом составе участвуют *Gleichenia* sp., *Lygodium*, *Aneimia*, временной диапазон которых распространяется на мел-палеоген. Для верхнего горизонта (67-64 м) можно констатировать заметные изменения климатических условий при неизменном характере осадконакопления. Хотя по-прежнему здесь доминирует древесная растительность (67,8%), но в видовом составе спектра выпадает большая часть меловых форм. Появляется *Ginkgo* sp. – один из листопадных представителей умеренной и теплоумеренной зон северного полушария. В споровом составе исчезли разности меловой флоры. Такой характер спектра указывает на изменение климатических условий и распространение пышных хвойно-широколиственных лесов, близких к олигоценным лесам Арало-Тургая Западно-Сибирской низменности и Енисейского края. На основании вышеизложенного возраст указанных образований следует принять в границах конца эоцена – начала олигоцена и сопоставить их с отложениями каменской свиты Ангаро-Ленского междуречья [1].

Олигоцен-миоценовые отложения в виде песчаника мелкозернистого с редким гравием с размытом залегают выше по разрезу скважины №703 (интервал 64-58 м). Палинологическая характеристика этих отложений показывает, что здесь довольно разнообразно представлены древесные растения: хвойные – 19%, широколиственные – 23% и мелколиственные – 7%. Из широколиственных отмечены представители теплоумеренных зон: кария, липа, каштан, клен, дуб, орех, граб, ольха древовидная и некоторые субтропические породы (магнолия и др.). Довольно высок процент пыльцы хвойных из семейства *Pinaceae*, *Tsuga* sp., *Pinus silvestris* L., *Pinus*, подрод *Harloxylon*. Аналогичные пыльцевые комплексы характерны для олигоцен-миоценового времени осадконакопления [2].

В Иволгинской впадине обнаружены и изучены осадки озерного мелководья, которые содержат малакофауну верхнеолигоценного-нижнемиоценового возраста; это – пелециподы *Limnoscapha* cf. *maxima* Mart., *Unio* cf. *pseudodistortus* Mart., *Lanceolaria* sp. и *Ostracoda* [3]. Установлено, что пластинчатожаберные Иволгинской котловины тождественны до вида танхойским формам, что говорит о связи палеобассейнов на месте современной южной впадины Байкала и Западного Забайкалья. По данным бурения мощность отложений достигает здесь 56,5 м [4]. Разрез представлен зеленовато-серыми и желтовато-серыми плотными глинистыми алевритами с прослоями тонкозернистых слабосцементированных песчаников озерно-речного генезиса. Подобные образования прослеживаются в центральных частях всей Иволгино-Удинской системы впадин, местами – с преобладанием дельтовых фаций, где доминируют желтовато- или коричневатосерые слабосцементированные крупно- и мелкозернистые песчаники с редкими прослоями гравия и мелкого галечника.

Среднемиоценовые отложения по скважине (58-28 м) представлены слабосцементированными песчаниками с прослоями темно-серых углефицированных алевритов до 0,2-0,4 м интервалом через 0,5-1,5 м. Породы оказались мало содержащими микрофоссилии, однако, залегающий выше горизонт охарактеризован достаточным их количеством, чтобы отнести породы указанного интервала к среднему миоцену и началу верхнего.

Позднемиоценовые отложения. Горизонт, сложенный слабосцементированными гравелистыми песчаниками, часто переслоенными с мелко-среднезернистыми разностями и тонкими слойчатыми глиноалевритовыми прослоями мощностью до 0,3-0,5 см, залегает в интервале

глубин 28-7 м. Древесная часть спорово-пыльцевого спектра представлена преимущественно пыльцой хвойных, где доминируют Pinaceae, Pinus sibirica, Pinus silvestris, Picea sp., Tsuga sp., Podocarpus sp. Значительно участие пыльцы широколиственных – Castaneae sp., Quercus sp., менее значительно – мелколиственных: Betula sp., Salix sp.. Спор немного (Polypodiaceae), однако увеличилось количество пыльцы травянистых растений (Gramineae, Chenopodiaceae, Compositae, Ranunculaceae, Artemisia sp.). Подобные комплексы с учетом экологических особенностей отнесены к позднемиоценовым спектрам верхней половины баяндайской свиты [1]. Следовательно, возраст отложений по скважине № 703 можно представить в низах толщи концом позднего эоцена – началом олигоцена. Средняя и верхняя части разреза от 64 до 7 м – миоценом.

Ранне-позднеплиоценовые отложения. В районе Иволгино-Удинской тектонической перемычки зафиксированы вложенные в галечниковую и песчаниковую толщу березовской свиты: 1) аллювиально-пролювиальные красновато-бурые песчаные глины с включениями переотложенных охристых галечников и гравия и 2) фациально связанные с ними палево-серые пролювиально-озерные осадки с красновато-бурыми прослоями суглинков [4].

Новое значительное усиление тектонической активности в начале плиоцена предопределило относительно короткий, но чрезвычайно динамичный плиоцен-антропогенный этап развития Западного Забайкалья. Горные сооружения того времени представляли собой низкогорные гряды, ширина которых была близка ширине хорошо разработанных днищ транзитных речных долин Селенги и Итанцы.

Активизация дифференцированных тектонических движений в *эоплейстоцене* – некоторое опускание впадин и поднятие хребтов – вызвала накопление толщи аллювия и постепенное заполнение плиоценового вреза. Местные знакопеременные движения обусловили возникновение локального подпора и увеличение привноса материала во вновь образовавшиеся понижения. Одновременно наиболее интенсивное поднятие на антецедентном участке долины Селенги привело к образованию скульптурно-аккумулятивной террасы. На склонах, где ранее отлагались делювиальные красноцветы толгойской свиты позднего плиоцена, формировались толщи красно-бурого делювия, а также грубослоистого ложкового аллювия и пролювия (разрез Засухино) [4].

Осадки *нижнего плейстоцена* вскрыты бурением в долине р. Итанцы, в которых преобладает крупный галечник с разнофракционными пес-

чаными образованиями. Характер распределения мелкого субстрата свидетельствует о его слабой сортировке в межень, а относительно низкая степень окатанности – о скорой аккумуляции. Накопление повышенного от нормы аллювия при неизменной климатической обстановке могло быть вызвано усилением эрозии и склоновой денудации вследствие восходящего развития рельефа и опускания впадины. В это время господствовала горная лесостепь, открытые пространства занимали полынно-разнотравные ассоциации.

Отложения *среднего плейстоцена* (кривоярская свита) представлены озерно-аллювиальными песчаными и лессовидными образованиями аллювиально-пролювиального происхождения. Слагают мощные подгорные шлейфы, увалы и террасы высотой 30-50 метров. Аккумулятивная толща VI террасы (40-50 м) не везде является аллювиальной. Она представлена также делювиально-пролювиальными и озерно-речными фациями. Вдоль склонов Селенги уровень террасы хорошо выражен. К низам ее толщи часто прислонены отложения V террасы, а верхи ее бывают сильно размывы и перекрыты песками позднеплейстоценовых и более молодых эоловых покровов. Исходя из характера распространения песков и супесей, прислоненных к юго-восточным бортам впадин и соответствующему общему наклону крыла Байкальского свода, формирование террасы происходило в условиях постепенного подъема и ингрессии вод Байкала. Сначала – в Усть-Селенгинскую, далее в Итанцинскую впадины, затем через антецедентную долину р. Селенги внедрение вод осуществлялось и в пределы Иволгинской впадины [4].

Разрезы песчаной толщи V террасы накапливались по констративному типу и имели высокие мощности (30-35 м), так как подпор в районе истока Ангары все еще оставался. Пятая терраса чаще всего располагается под крутыми короткими склонами долины Селенги. Ее отложения связаны с периферийными фациями дельт, конусов выноса крупных падей и сухих распадков. Фрагменты террасы хорошо сохранились вдоль обоих склонов долины Селенги и выдержаны по высоте. Нижняя часть разреза, состоящая из песчано-галечных образований, формировалась в относительно аридных, но умеренных условиях ширтинского межледниковья. Образование песчаных осадков верхней части толщи происходило на фоне выравнивания зимних и летних температур, постепенного похолодания и изреживания лесов. Это похолодание закончилось новым оледенением высокогорья, синхронным тазовскому выдвиганию покровных западносибирских ледников и иссушением климата.

Для *позднего плейстоцена* данной территории характерен комплекс различных по генетическим типам разновозрастных отложений. В самом начале, в казанцевское межледниковье была сформирована IV надпойменная терраса. Она выполнена алевритистыми песками повышенной мощности (20-25 м) и ее формирование связано с регрессивной аккумуляцией в условиях повышенного базиса эрозии.

Образованная в ермаковское время III терраса (10-12 м) имеет фрагментарное распространение по долине Селенги вдоль обоих склонов. Характерно двухчленное строение: низы толщи сложены косослоистыми галечниками, верхи – супесями или слоистыми мелкозернистыми песками. К этому времени осуществлялась мобилизация влаги в горах и опускание снеговой границы, формирование нагорных террас и выдвижение каменных глетчеров в горные долины.

К каргинскому времени относится аллювий II террасы (7-9 м). Видимая часть разреза представлена осадками русловой и пойменной фаций (галечники и алевритовые пески).

Для начала седиментогенеза аллювия I террасы (6-7 м) сартанского возраста также было характерно широкое развитие эрозионного уровня, связанного с увлажнением климата и повышением водности рек. На две трети толща террасы сложена песками и галечниками прирусловых фаций и до одной трети – гумусированными песками и супесями.

В *раннем голоцене* происходило накопление аллювия высокой поймы Селенги и ее крупных притоков и связанных с ними ложковых аллювиально-пролювиальных и пролювиально-делювиальных отложений, овражного аллювия и пролювия. Аллювий высокой поймы представлен русловой и пойменной фациями: в верхней части – плотными тонкослоистыми иловатыми супесями с параллельным и косым залеганием, в средней – косослоистыми песками с гравием и галькой, в нижней – сортированными средними галечниками.

К *позднему голоцену* относятся отложения низкой поймы Селенги и ее притоков (галечники, пески, иловатые супеси, суглинки, илы русловой и пойменной фаций), а также озерно-болотные суглинки, глины и илы стариц, пролювиально-селевые и горно-селевые песчано-щебнистые отложения, торфяники болот, эоловые пески молодых дюн и бугров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно полагать, что на эоцен-олигоцене и миоцене этапах тектоническое развитие рельефа Джидино-Удинской системы впадин Западного Забайкалья происхо-

дило в условиях субплатформенного режима. Впадины дренировали реки полугорного и равнинного типов на фоне общего медленного поднятия при значительном отставании прогибания их днищ. Антецедентная долина р. Селенга в Хамар-Дабанском сужении в это время уже существовала, и вдоль нее был направлен сток в сторону Сибирской платформы через систему добайкальских озер, эоцен-олигоценые и миоценовые осадки которых зафиксированы бурением в Усть-Селенгинской впадине на глубине от 300 до 1400 м [5]. Дальнейшая плиоцен-плейстоценовая история региона также связана с господством аквальных обстановок формирования осадочных толщ днищ и террасовых комплексов межгорных впадин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белова В.А. Растительность и климат позднего кайнозоя юга Восточной Сибири – Новосибирск: Наука, 1985. 159 с.
2. Каталог местонахождений ископаемой фауны и флоры территории юга Восточной Сибири. Иркутск: В-СНИИГГиМС, 1980. – Т.1. – С. 69-83.
3. Михно Н.П., Базаров Д.Б., Скобло В.М. Материалы по геологии и полезным ископаемым Бурятской АССР. Улан-Удэ, 1960. Вып. 1 (IV). – С. 111-113.
4. Резанов И.Н. Кайнозойские отложения и морфоструктура Восточного Прибайкалья – Новосибирск: Наука, 1988. 128 с.
5. Резанов И.Н., Коломиец В.Л., Дергаусова М.И., Резанова В.П., Савинова В.В. Об олигоцен-миоценовых отложениях Юго-Западного Забайкалья и палеостоке на Сибирскую платформу // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): Материалы научного совещания (Иркутск, 20-23 октября 2003 г.). – Иркутск: Изд-во ИГ СО РАН, 2003. – С. 198-202.

Изменение химического состава природных вод в карстовых пещерах

Литвиненко З.Н., Кондратьева Л.М., Шадрин О.С.

Институт водных и экологических проблем, Хабаровск, Россия, zoyalitvinenko@gmail.com

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены особенности изменения состава природных вод в карстовой пещере Прощальная (Дальний Восток). Показано, что количество и сезонность инфильтрации поверхностных вод, их взаимодействие с горными породами, присутствие органических веществ, биогеохимические процессы формирования натечных образований (спелеотем) и их последующее растворение, оказывают влияние на химический состав внутреннего водотока. При интенсивном водообмене с внешней средой карстовые воды могут влиять на химический состав речных вод.

Changes in chemical composition of natural waters in karst caves

Litvinenko Z.N., Kondratyeva L.M., Shadrina O.S.

Institute of the Water and Ecology Problems, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russia, zoyalitvinenko@gmail.com

ABSTRACT: The work considers information about features of changing the composition of natural waters in the karst Proshalnaya Cave (Far East). It has been shown that the amount and seasonality of surface water infiltration, its interaction with rocks, presence of organic substances, biogeochemical processes of formation of sinter formations (speleothem) and its subsequent dissolution affect the chemical composition of the internal watercourse. During intense water exchange with the external environment, karst waters can affect the chemical composition of river waters.

ВВЕДЕНИЕ

Карстовые пещеры — уникальные автономные экосистемы, которые быстро откликаются на изменение климатических условий и состояния окружающей среды [8; 10]. По преобразованиям, происходящим в карстовых пещерах, можно судить не только о климатических флуктуациях, но и о процессах трансформации поверхностных вод, питающих пещеры и входящих в карстово-водоносную систему.

Известно, что в карстовых пещерах происходят различные биогеохимические процессы, в которых основной динамической составляющей является вода. Воды атмосферных осадков и поверхностных водоемов, талые и паводковые воды различной минерализации поступают в поровое пространство горных пород, каналы и трещины пещерной системы путем инфильтрационного просачивания и инфлюационного (очагового) поглощения [4]. Пещеры концентрируют в себе более половины стока карстовых вод, при этом они связаны между собой и образуют спелеоводоносные системы. Большинство пещер имеют сильно обводненные участки, во многих из них действуют постоянные ручьи и реки, происходит транзит или разгрузка паводковых (временных) потоков [7].

Именно на этапе транзита поступивших поверхностных вод в карстовую пещеру, происходит их взаимодействие с горными породами и активизация биогеохимических процессов, в которых важную регуляторную роль играют микроорганизмы. Специфика функционирования микробных сообществ в условиях карсто-

вых пещер связана с периодичностью поступления капельной и трещинной воды, содержащей различные по своему строению растворимые органические вещества, продукты выветривания горных пород, включая такие элементы как кальций,

магний, железо и другие микропримеси [3]. Микробоценозы карстовых пещер участвуют в растворении горных пород, биоминерализации и формировании спелеотем (натечных образований). Особый интерес представляет спелеотема «лунное молоко». До сих пор остается дискуссионным вопрос об участии микробных комплексов в формировании этого натечного образования. Однако во многих работах приведены убедительные данные о присутствии в «лунном молоке» различных групп микроорганизмов и показана их важная роль в процессах растворения карбонатов [5; 9].

Цель исследования состояла в определении влияния биогеохимических факторов на состав подземных вод (капельная и трещинная вода, внутренний водоток), поступающих в пещерную систему Прощальная (Дальний Восток) и способных изменять химический состав поверхностных вод, вследствие их частичной разгрузки в основное русло реки Сагды-Селанка.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Пещера Прощальная – ландшафтный памятник природы краевого значения, находится на юге Хабаровского края, в районе имени Лазо (300 км от Хабаровска), в центральной части горной системы Сихотэ-Алинь (Хорская карстовая подзона), в бассейне р. Кафэн. Вход располо-

жен на правом склоне долины р. Сагды-Селанка на высоте 50 м от его подножия [1]. Сихотэ-Алинская гидрогеологическая складчатая область характеризуется развитием трещинных вод с достаточно высокой скоростью водообмена и, как правило, невысокой минерализацией. Карстовые воды Дальнего Востока по химическому составу относятся преимущественно к гидрокарбонатно-кальциевым, реже к хлоридно-гидрокарбонатно-кальциевым со средней степенью минерализации [2].

Низкогорный рельеф бассейна р. Сагды-Селанка сильно расчленен эрозионно-денудационными процессами. Здесь широко распространены палеозойские породы, состоящие из песчаников, алевролитов, кремнистых пород и органогенных известняков. В долине среднего и нижнего течения реки, в ее правом крутом борту, сложенном мраморированными известняками, широко развиты карстовые процессы [6]. Пещера представляет собой трехмерный лабиринт, состоящий из крупных (длиной до 120 м) залов, ходов, галерей и колодцев. Общая протяженность ходов около 6 км. На входе в пещеру имеется озеро, на дне которого под слоем воды залегает лед, нетаяющий в течение всего года. В целом пещера вытянута в северо-восточном направлении и имеет три явно выраженных яруса, которые, в свою очередь, состоят из 6–8 этажей.

Пробы воды — капельной (КВ), трещинной (ТВ), из внутреннего водотока и натечного образования «лунное молоко» (ЛМ) со стен пещеры Прощальная, а также из р. Сагды-Селанка были отобраны в мае 2016–2017 гг. и ноябре 2015 г. в ходе экспедиций СЭТК «Оникс ДВГУПС» под руководством В.О. Шадрина общепринятыми в гидрохимии и микробиологии методами. Температура воздуха в пещере на момент отбора проб составляла 1–4°C.

Анализ структуры микробных комплексов (МК) природных вод и «лунного молока» проводили на агаризованных питательных средах: (рыбо-пептонный агар – РПА и РПА разбавленный в 10 раз). Высев на питательные среды осуществляли методом прямого посева по 0,1 мл природной воды или суспензии ЛМ (1 г на 100 мл дистиллированной воды). Физиолого-биохимическую активность отдельных штаммов выделенных из МК определяли на 7 сутки после культивирования при температуре 23°C, используя различные источники углерода. Определение элементного состава природных вод проводили в Хабаровском инновационно-аналитическом центре коллективного пользования ИТиГ ДВО РАН методом Total Quant на ICP MS фирмы Perkin Elmer (США) в соответствии со стандартными методиками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Капельные и трещинные воды, поступающие в пещеру Прощальная с поверхностным стоком и атмосферными осадками, внутренний водоток пещеры, формирующийся под влиянием подземных и речных вод, а также разгрузочные воды создают неразрывную спелеоводоносную систему, в которой каждый элемент тесно связан со множеством других.

Элементный состав капельной и трещинной воды зависит от сезонного выпадения осадков, миграции элементов из почв с территории водосбора и особенностей взаимодействия просачивающихся вод с породами. По гидрометеорологическим данным, в районе исследования в мае среднее количество выпавших осадков составило в 2015 г. – 105 мм, в 2016 г. – 136 мм, а в 2017 г. – 48 мм. В весенний период после обильного снеготаяния, капельная вода вносила существенный вклад в поступление кальция, железа и марганца (табл. 1). Среди элементов основная доля приходилась на Са. Так, его максимальное количество отметили в мае 2016 г, когда количество выпавших осадков было фактически в 3 раза больше, чем в 2017 г. Второе место по содержанию кальция занимали трещинные воды. В водотоках его количество было ниже.

Таблица 1. Элементный состав воды разного генезиса в пещере Прощальная

| Элементы | ВВ | С-С | КВ | ТВ |
|--------------|----------|----------|----------|----------|
| Ноябрь, 2015 | | | | |
| Ca | 11832.49 | 11574.59 | 32268 | 22453 |
| Mn | 1.28 | 1.12 | 4.86 | 17.54 |
| Fe | 55.09 | 62.27 | 154.5 | 194.5 |
| Май, 2016 | | | | |
| Ca | 9029.58 | 7319.85 | 77488.49 | 39201.09 |
| Mn | 8.85 | 2.81 | 19.71 | 0.36 |
| Fe | 132.27 | 72.21 | 558.47 | 184.53 |
| Май, 2017 | | | | |
| Ca | 9814.30 | 6593.93 | 48935.26 | 33004.76 |
| Mn | 0.34 | 3.14 | 13.8 | 8.49 |
| Fe | 97.49 | 127.95 | 436.5 | 320.44 |

Примечание. ВВ – внутренний водоток, С-С- пробы воды из р. Сагды-Селанка, КВ – капельная вода, ТВ – трещинная вода, «-» – отсутствие данных.

В осенний период наблюдали незначительное увеличение концентрации Са в водотоках. Высокое содержание кальция связано с процессами растворения карбонатных пород при взаимодействии с природными водами, особенно при увеличении их кислотности в присутствии органических веществ. Ранее нами было показано, что при избытке карбоната кальция и при

наличии примесей азотсодержащих органических веществ процесс растворения кристаллов CaCO_3 *in vitro* ускорился [5].

Содержание Fe и Mn в капельной воде было самым высоким в весенний период. Обогащение воды железом происходило в результате выщелачивания и растворения железистых минералов и горных пород. Следует отметить сезонную асинхронность содержания марганца в капельной и трещинной водах в пещере Прощальная. В ноябре 2015 года содержание Mn в трещинной воде было значительно выше, чем в капельной воде и водотоках. Весной 2016 года концентрация Mn в трещинной воде была ниже, чем в других пробах воды. Это может быть связано с инфильтрацией воды через разные каналы после весеннего таяния снега и осенних дождей. В осенний период органические вещества играют важную роль в определении интенсивности микробиологических процессов на биогеохимическом барьере вода-порода и влияют на миграционную способность растворенных форм Fe и Mn. В р. Сагды-Селанка содержание Mn оставалось довольно стабильным и характерным для поверхностных вод региона.

Микробиологические исследования показали, что во всех образцах воды в весенний период численность культивируемых гетеротрофных микроорганизмов была выше, чем в осенний период (табл. 2). Максимальные значения численности бактерий, предпочитающих высокие концентрации азотсодержащих органических веществ (рост на РПА), были установлены в водотоках. Высокая численность микроорганизмов отмечена в трещинной воде и не зависела от концентрации органических веществ.

Есть основания полагать, что МК трещинных вод принимают активное участие в формировании натечных образований. Определяющую роль играют микроорганизмы, способные синтезировать полимерные слизистые вещества, благодаря которым отдельные клетки образуют биопленки и активно колонизируют горные породы, впоследствии формируя спелеотему «лунное молоко» (ЛМ).

Установлено, что штаммы, выделенные в весенний период из трещинной воды, наиболее активно использовали в качестве источника углерода моносахара: β -галактозу, глюкозу, маннозу и арабинозу. Штаммы бактерий, выделенных их речной воды и внутреннего водотока, утилизировали дисахариды: лактозу и сахарозу. Известно, что гидролиз ди-, три- и полисахаридов катализирует фермент карбогидраза регулирующий равновесие между разными формами неорганического углерода, в том числе бикарбоната, участвующего в осаждении кальция в природе. Некоторые штаммы, изоли-

рованные из трещинной воды и один представитель капельной воды использовали для жизнедеятельности аминокислоты. Спирты (инозит, сорбит, манит) активно утилизировали штаммы внутреннего водотока и трещинной воды.

Таблица 2. Сезонная динамика численности культивируемых микроорганизмов в разных пробах воды (2017 г.)

| Место отбора проб | Численность, тыс. КОЕ/мл | | | |
|--------------------|--------------------------|----------|-----------|----------|
| | Весна | Осень | Весна | Осень |
| | РПА:10 | | РПА | |
| Внутренний водоток | 5.92±0.15 | 3.8±0.13 | 10.8±0.1 | 2.8±0.11 |
| Река Сагды-Селанка | 7.8±0.17 | 3.5±0.12 | 9.5±0.12 | 0.5±0.02 |
| Капельная вода | 5.92±0.19 | 5.7±0.17 | 7.68±0.15 | 6.2±0.15 |
| Трещинная вода | 8.0±0.1 | 4.0±0.13 | 8.2±0.13 | 4.9±0.14 |

При исследовании образцов ЛМ из пещеры Прощальная было установлено, что численность культивируемых бактерий, входящих в его состав, значительно варьировала в зависимости от его влажности и консистенции (табл. 3).

Таблица 3. Численность микробных сообществ «лунного молока» разной консистенции

| Среда | Состояние образца | | |
|--------|---|------------------------------|--------------------------------|
| | Тонкий слой творожистой массы | Плотный слой слизистой массы | Толстый слой творожистой массы |
| | Численность микроорганизмов, тыс. КОЕ/г | | |
| РПА | 226 ± 25.5 | 18 ± 4.6 | 150 ± 12.7 |
| РПА:10 | 108 ± 14.6 | 27 ± 6.9 | 92 ± 10.7 |

Во всех образцах ЛМ преобладали гетеротрофные микроорганизмы, предпочитающие высокие концентрации азотсодержащих органических веществ и незначительно отличающиеся по доминирующему морфотипу колоний. В тонком слое ЛМ среди первичных колонизаторов присутствовали бактерии, образующие слизистые полупрозрачные колонии.

В дальнейшем, микробные комплексы, синтезирующие полимерные субстанции способны оказывать влияние на растворение карбонатов кальция. Периодически из проб ЛМ на среде Бромфильда, содержащей $\text{Fe}(\text{OH})_3$, выделяли железомарганцевых бактерий. Это может быть связано с поступлением железосодержащих подземных вод, которые могут оказать влияние на структуру формируемых спелеотем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение состава природных вод в карстовой пещере Прощальная обусловлено сложными биогеохимическими процессами в системе вода-порода, в которых принимают участие микробные комплексы, способные утилизировать органические вещества различного строения и генезиса. Элементный состав карстовых вод определяется набором факторов: сезонностью и количеством поступивших в пещеру инфильтрационных вод, присутствием в них органических веществ, микробиологической активностью и формированием натечных образований, участвующих в растворении карбонатных пород. Трансформированные карстовые воды, поступившие в область разгрузки, могут оказывать влияние на качество поверхностных вод, включая воды реки Сагды-Селанка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берсенёв Ю.И. Карст Дальнего Востока. – М.: Наука, 1989. –172 с.
2. Гресов А.И., Обжиров А.И., Коровицкая Е.В., Шакиров Р.Б. Метанонность и перспективы освоения ресурсов метана угольных пластов бассейнов юга Дальнего Востока // Тихоокеанская геология. –Т. 28. – 2009. – № 2. –С. 103-116.
3. Дублянский В.Н., Дублянская Г.Н. Карстоведение. Ч. I. Общее карстоведение. –Пермь: Пермский гос. университет, 2004. – 306 с.
4. Кадебская О.И. Процессы современного минералообразования в карбонатных пещерах Урала, связанные с различными микроклиматическими обстановками // Географический вестник. –Т. 36. –2006. – № 1. – С. 5-17.
5. Кондратьева Л. М., Полевская О. С., Литвиненко З. Н., Голубева Е. М., Коновалова Н. С. Роль микробного сообщества в формировании натёчного образования «лунное молоко» в карстовой пещере Снежная (Абхазия) // Микробиология. – Т. 85. –2016. – № 5. – С. 598–608.
6. Махинов А. Н., Крюкова М. В., Махинова А. Ф. Роль карстовых явлений в формировании долинного ландшафта реки Сагды-Селанка (центральный Сихотэ-Алинь) // Вестник ДВО РАН. – 2016. – № 5. –С. 86–93.
7. Шаврина Е.В. Проблемы экологической безопасности пещер Европейского Севера России // Сборник Пещеры, Пермь. – Т. 41.– 2014. –С 71-81
8. Musgrove M., Banner J.L. Controls on the spatial and temporal variability of vadose dripwater geochemistry: Edwards Aquifer, Central Texas // Geochimica et Cosmochimica Acta. –V. 68. –2004. –№ 5. –P. 1007–1020.
9. Sanchez-Moral S., Portillo M.C., Janices I., Cuezva S., Fernandez-Cortes A., Canaveras J.C., Gonzales J.M. The role of microorganisms in the formation of calcitic moonmilk deposits and speleothems in Altamira Cave// Geomorphology – V. 139. – 2012. – P. 285-292.
10. Vesper D. J., Loop C. M., White W. B. Contaminant transport in karst aquifers // Theoretical and Applied Karstology. – 2001. – № 13–14. – P. 101–111.

Провалообразование как результат взаимодействия подземных вод с карстующимися сульфатными породами

Минькевич И.И., Килин Ю.А.

Пермский государственный национально-исследовательский университет, Пермь, Россия,
E-mail:iks-org@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В Пермском крае с широким распространением карстующихся пород, в частности гипсоангидритов, большое значение приобретает исследование взаимодействия подземных вод с сульфатными породами и как результат этого взаимодействия образование карстовых и суффозионно-карстовых провалов. Исследования в Иренском карстовом районе показали различные виды взаимодействия подземных вод с карстующимися породами. В результате девятилетнего натурного эксперимента выявлено, что в начальный период скорость растворения ангидрита с доломитом выше, чем у гипса, по истечении срока скорость растворения выровнялась. В результате проведения буровых работ на трассах МГ было вскрыто 236 карстовых полостей (102 – открытые полости, 134 – заполненные), которые приурочены в основном к гипсам, намного реже к ангидритам. По наблюдаемым данным с 1995 по 2019г (24 года) скорость обрушения в карстовую полость горных пород составила 1,2 м/год. Механизма растворения гипсоангидритовых пород и особенностей карстообразования позволят прогнозировать возникновение и развитие новых провалов в районах распространения сульфатных отложений.

Failure formation as a result of groundwater interaction with karst sulphate rocks

Minkevich I.I., Kilin Yu.A.

Perm State National Research University, Perm, Russia, E-mail:iks-org@mail.ru

ABSTRACT: in the Perm region with a wide distribution of karst rocks, in particular hypso-anhydrites, it is of great importance to study the interaction of groundwater with sulphate rocks and as a result of this interaction, the formation of karst and suffusion-karst sinkholes. Research in the Irena karst area has shown various types of interaction between underground water and karst rocks. As a result of a nine-year field experiment, it was found that in the initial period, the rate of dissolution of anhydrite with dolomite is higher than that of gypsum, after the expiration of the period, the rate of dissolution leveled off. As a result of drilling operations on the MG routes, 236 karst cavities were opened (102-open cavities, 134 – filled), which are confined mainly to gypsum, much less often to anhydrites. According to the observed data from 1995 to 2019 (24 years), the rate of collapse into the karst cavity of rocks was 1.2 m/year. The mechanism of dissolution of gypsum-anhydrite rocks and features of karst formation will allow predicting the occurrence and development of new sinkholes in the areas of distribution of sulfate deposits.

ВВЕДЕНИЕ

В карстовых районах главным фактором провалообразования является растворяющая способность воды при взаимодействии ее с горными породами, в частности с сульфатами. Растворимость гипса при температуре 18°C составляет 2,55 г/дм³, ангидрита 2,01г/дм³. При понижении температуры воды с 10° до 0° вызывает осаждение гипса 0,2г/дм³, при похолодании на один градус его образуется около 20 мг/дм³.

Институтом карстологии и спелеологии проводился натурный эксперимент по растворимости (ангидрита с гипсом, гипса, ангидрита с доломитом) в Кунгурской ледяной пещере в течение девяти лет [6]. Отмечалось, что скорость растворения ангидрита с доломитом в начальный период была больше чем у гипса. По истечении 9-летнего срока образцы приобрели состояние одинаковой водонасыщенности и скорости растворения выровнялись, на графике наблюдается инверсия кривых (рис.1). В дальнейшем вследствие изменения минераль-

ного состава образцов (относительное увеличение доломита и гипса) эта закономерность не прослеживается.

Переслаивание гипсоангидритов с доломитами создает особые условия растворения горных пород. Воды, предельно насыщенные сульфатом кальция, при фильтрации через доломиты взаимодействуют с ними:

$\text{CaSO}_4 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{MgSO}_4 + 2\text{CaCO}_3$ раствор раствор

Это приводит к раздоломичиванию, а также к росту агрессивности воды по отношению к гипсоангидритам. Такое обстоятельство предопределяет формирование карстовых полостей в зоне контакта подошвы слоя доломитов и кровли пласта гипсоангидритов. По данным В.Н. Андрейчука, 1999 внутри органических труб Кунгурской пещеры на контакте сульфатных пород с доломитами отмечаются расширения. Так, в гроте Дружбы народов, на контакте стенки труб прорезаны карами, а в самих доломитах образовалась обвальная камера высотой

около 5,0м с поперечником превышающем диаметр трубы. Аналогичные полости расширения наблюдаются и в гроте Эфирном. По данным Е.П.Дорофеева[6] было установлено соотношение карстовых воронок на Ледяной горе с гротами и галереями Кунгурской пещеры. При составлении совмещенного плана ходов пещеры и карстовых впадин надпещерного участка было установлено, что все средние и крупные карстовые воронки диаметром 5,0-60,0м образовались в результате провалов покровных отложений в горизонтальные полости на глубину 40,0-70,0м. Здесь наблюдались осыпи рыхлого материала, имеющие вид конусов. Часть покровных отложений заполнило вертикальные каналы (органные трубы) и впадины в кровле гипсоангидритового массива.

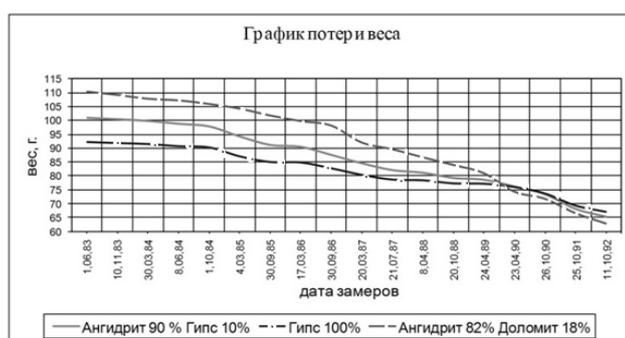


Рис. 1. Графики растворимости

Город Кунгур расположенный в зоне развития карста делится на два района: 1) район слабого развития карста в карбонатных породах и 2) района интенсивной закарстованности сульфатно-карбонатных пород. Распространение провалов неравномерно по площади, фактически все они произошли в сульфатных толщах. Наибольшее количество новых провалов образуется в весенний период при максимальных уровнях подземных и поверхностных вод. Большое влияние на интенсивность провалообразования оказывает техногенез; всего под влиянием техногенных факторов произошло более 150 провалов, большинство из которых носит суффозионно-карстовый характер [9].

Гидратация ангидрита и переход его в гипс происходит в верхних слоях геологического разреза на глубинах до 100 м, а в Ангаро - Ленском бассейне до 850м. При естественной гидратации ангидрита воздействию воды подвергается не дисперсный материал, а монолитная горная порода, состоящая из кристаллического ангидрита. Гидратация осуществляется путем растворения и путем диффузии молекул воды в кристаллическую решетку ангидрита. Гидратация через растворение заключается в выпадении из раствора гипса на стенках трещин. Такой процесс характерен для поверхностной части межразломных блоков. Количество гидра-

тированных гипсов обычно не превышает 2% от общего объема гипсоангидритового массива. Диффузионная гидратация протекает путем проникновения в кристаллическую решетку ангидрита не всей молекулы воды, а только ионов гидроксильной группы. Переход ангидрита в гипс происходит через промежуточную стадию частичного или полного растворения сернокислого кальция с образованием промежуточного минерала бассанита ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$) с плотностью $2,69 \text{г/см}^3$.

К.А Горбунова [1, 5] объясняет природу гидратации ангидрита в зависимости от степени увлажнения. В условиях достаточного и избыточного увлажнения ангидриты, попадающие в зону активного водообмена, подвергаются гидратации, которая идет одновременно с растворением и не сопровождается увеличением объема породы. В условиях недостаточного увлажнения гидратация ангидрита протекает практически без растворения, при этом происходит увеличение объема. Один кубический сантиметр ангидрита образует до $1,577 \text{см}^3$ гипса, т.е увеличение объема составляет около 36,5% (Biese, 1931). В ходе гидратации, протекающей с увеличением объема гипсовой породы, могут образовываться не только складки, гофрировка пород и бугры пучения, но и полости [3]. Гидратация предшествует карстообразованию и активизирует карст.

Наблюдается обратный процесс растворению – замутнение и выпадение мелких кристаллических частиц гипса в воде родников, имеющих повышенное содержание сульфата кальция. В процессе изучения карста гипсоангидритовых пород в Пермском крае зафиксированы родники с дебитами от 3,5 до 50л/сек, имеющие достаточно большое замутнение воды. Замутнение родниковой воды объясняется следующими причинами: в процессе химического выветривания сульфатов, в результате гидратации формируются вторичные отложения гипса, представленные в массиве в виде переотложенной корки на стенках микротрещин и пор. При изменении гидродинамики фильтрационного потока подземных вод в паводковый период тонкодисперсные полиминеральные продукты физического выветривания и переотложенные продукты гидратации (химического выветривания) смываются, образуя перенасыщенный водный раствор гипса с высоким содержанием тонкодисперсной минеральной фракции, который фиксируется в местах выхода вод в виде замутненных родников.

Таким образом, появление в районах развития сульфатно-карбонатного карста в родниковом стоке взвешенных частиц тонкодисперсной фракции является естественным процессом выноса подземными водами продуктов дезинте-

грации горных пород, что также способствует карстовым процессам.

В Иренском карстовом районе при близком залегании к поверхности земли гипсов образуется большое количество различных провальных форм в виде просадок, поноров, провальных воронок, суффозионно-карстовых провалов. Атмосферные осадки, имея минерализацию до 70 мг/дм³ попадая на гипсовый массив, быстро растворяют его поверхность, на участках трещиноватых и разрывных тектонических нарушений, а при проникновении воды вглубь, образуют вертикальные полости. На участке Ясылского карстового поля, входящего в Иренский карстовый район на площади 19 км² было зафиксировано 2537 воронок. Воронки преимущественно конусообразные, чаще всего они располагаются цепочками. Размеры воронок самые разнообразные и часто достигают 15-25 м в поперечнике и 5-10 м в глубину. Среди пещер самой крупной на Ясылской площади является Пономаревская протяженностью до 300 м. Площадной коэффициент закарстованности территории Ясылского поля составляет 24%.

По Г.А. Максимовичу это I класс с весьма значительной степенью плотности [4]. Подземная закарстованность на данном участке изучалась в процессе проведения инженерно-геологических работ для разработки противокарстовых

мероприятий на трассах магистральных газопроводов. Было пробурено 146 скважин. При бурении вскрыто 236 карстовых полостей, которые приурочены в основном к гипсам, намного реже к ангидритам. Открытые, незаполненные полости были вскрыты в 43 скважинах, в количестве равном 102. В процентном отношении, открытые полости составляют 43 % от общего количества полостей. Заполненных полостей вскрыто 134 (57%).

По характеру заполнителя преобладают тонкодисперсные отложения, а именно суглинки. Данный заполнитель был встречен в 90 полостях, что составляет 67 % от их общего количества. На втором месте – обломочный материал, который в основном представлен глыбами и щебнем гипса. Он обнаружен в 20 полостях исследуемой территории, что составляет 15 %.

На третьем – суглинисто-щебенистый заполнитель, который был встречен в 13 полостях, что соответствует 9,7 % (рис. 2). Также были встречены в качестве заполнителя обвально-глыбовые отложения (в 6 полостях) – 4,5 %, щебенистый грунт (2 полости) 1,5 %. Помимо этого заполнителем являются глинистый, суглинисто-супесчаный, суглинисто-сульфатный материалы, которые наблюдались соответственно в 1 полости.

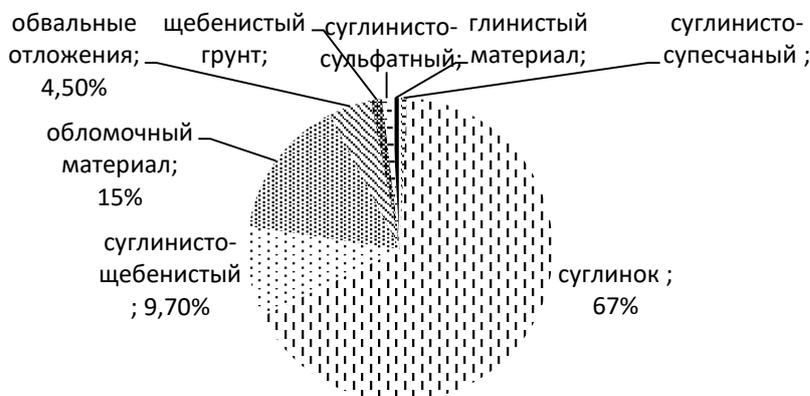


Рис. 2. Типы заполнителей карстовых полостей

По глубине вскрытия можно сделать вывод, что основное количество карстовых полостей не превышает глубину 15,0 м. Большинство полостей не превышает в высоту 2,0 м (рис.3). В основном распространены полости и полости-трещины, которые не превышают 0,2 м. Средняя высота полостей равна 1,7 м. Суммарная высота всех полостей – 416,7 м. Самая высокая полость (12,4 м) была вскрыта в скважине № 55. Линейный коэффициент внутренней закарстованности (по керну) составил на отдельных участках от 0,11 до 0,53 дол.ед. Ли-

нейный коэффициент открытой закарстованности – от 0,07 до 0,2 дол.ед.

При проведении съемки с применением беспилотного самолета 8-9 октября 2019г на участке магистрального газопровода в Ординском районе был обнаружен карстовый провал (рис.4). Провал произошел в 2,0м от магистрального газопровода. Он представляет собой бутылочную форму, верхняя часть имеет размер 3,6x2,5м, длинной осью вытянута вдоль трубы газопровода, нижняя часть размером 4,0x5,0м. Глубина провала 10,0м.

Карстовый провал произошел на участке аномальной зоны, которая была зафиксирована при карстологических изысканиях в 1995г. Тогда с помощью геофизических методов (ВЭЗ) и бурением скважин, было установлено наличие незаполненных карстовых полостей на глубинах 14,0-16,5 м; 29,0-34,2м с объемом 177 м³ и 1217 м³ соответственно (рис.4).

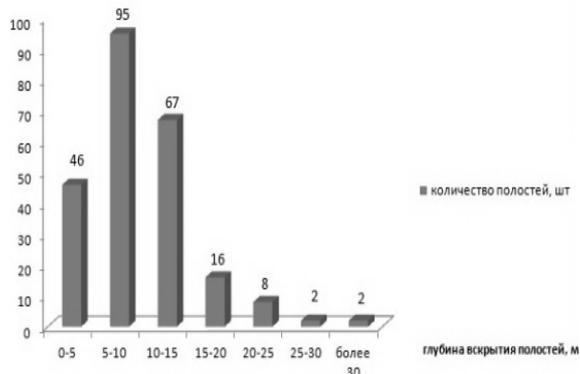


Рис. 3. Распределение карстовых полостей по глубине вскрытия

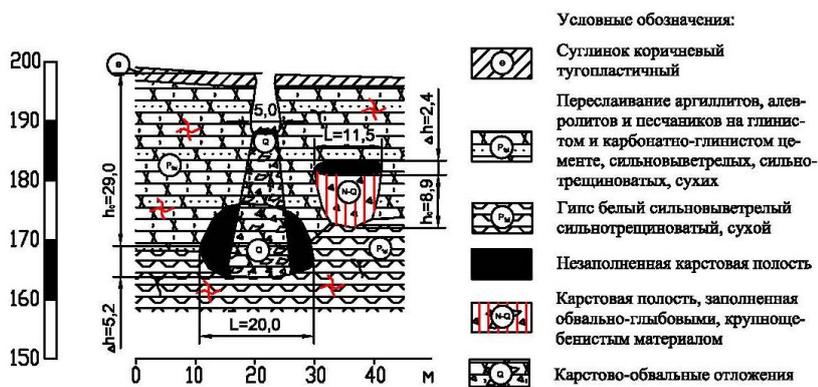


Рис. 4. Схематический геологический разрез участка с карстовым провалом

Скорость обрушения в карстовую полость горных пород по наблюдениям за 24 года (1995 - 2019гг) составила 1,2 м/год. При этом необходимо учитывать, что обрушения были многократными, так как рядом существующая полость имеет в днище обвальное-карстовые отложения.

Изучение механизма растворения гипсоангидритовых пород и особенностей карстообразования позволят прогнозировать возникновение и развитие новых провалов в районах распространения сульфатных отложений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горбунова К. А. Морфология и гидрогеология гипсового карста / К. А. Горбунова – Пермь: изд-во ПГУ, 1979. – 95 с.
- Горбунова К. А. Гидратация ангидрита и сопутствующие ей явления/ К. А. Горбунова // Карст и гидрогеология Предуралья. – Свердловск : УНЦ АН СССР, 1979. – С. 35–41.
- Горбунова К. А., Дорофеев Е.П., Минькевич И.И. Экспериментальное изучение растворимости суль-

Верхняя полость приурочена к терригенному типу разреза соликамского горизонта Р₁. Нижняя полость, над которой произошел провал, приурочена к контакту соликамских отложений с иренскими гипсами кунгурского яруса. Трещинно-карстовые воды вскрываются на глубине 56м. Состав воды SO₄-Ca, с минерализацией 3,2 г/дм³. Вода не агрессивна к гипсам. Данный участок по предыдущей оценке карстоопасности был отнесен к потенциально опасному, но противокарстовые мероприятия кроме мониторинга здесь не выполнялись. Образование полостей связано с инфильтрацией атмосферных осадков через сильно трещиноватые выветрелые покровные алевролиты с прослоями аргиллитов и песчаников. Полости приурочены к зоне вертикальной нисходящей циркуляции.

фатных пород подземными водами в Кунгурской пещере. // Пещеры. Итоги исследований. – Пермь: Изд-во Пермского государственного университета, 1993. – С. 140–148.

- Дорофеев Е. П. Соотношение размеров провальных впадин и карстовых полостей в сульфатных породах / Е. П. Дорофеев // Вопросы карстования. – Пермь :Изд-во ПГУ, 1970. – Вып. 2. – С. 11–15.
- Килин Ю.А., Минькевич И.И.Полости Краснояльского карстового поля// Пещеры: Межвуз. Сб. науч. тр./ Перм. ун-т. –Пермь, 1999. С.52-57.
- Лукин В. С., Ежов Ю.А. Карст и строительство в районе Кунгура – Пермь : Кн. изд-во, 1975. – 119 с.
- Максимович Г. А. Основы карстования / Г. А. Максимович – Пермь, 1963. – Т. 1 – 444с.
- Минькевич И.И., Килин Ю.А. Активизация карста и провалообразование на территории города Кунгура и его окрестностей //Геология и полезные ископаемые Западного Урала: матер. регион. науч.-практ. конф. /Перм. ун-т. – Пермь, 2003. С.248-249.
- Якуч Л. Морфогенез карстовых областей / Л. Якуч. – Москва : Прогресс, 1979.

Источники флюидов апокарбонатных нефритов Западного Забайкалья

Рампилова М.В., Рипп Г.С., Рампилов М.О.

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия, E-mail: mburtseva@mail.ru

АННОТАЦИЯ: в работе приведены изотопные данные по апокарбонатным нефритам Витимской нефритоносной площади. В них фиксируется исключительно метеорный источник воды. Граниты, которые считались возможным источником флюидов, вызвали механизм рециклинга этих флюидов. Кислород в минералах из кальцифиров был задействован из замещаемой матрицы и формационных вод.

Sources of fluids apocarbonate nephrites of Western Transbaikalia

Rampilova M.V., Ripp G.S., Rampilov M.O.

Geological Institute of SB RAS, Ulan-Ude, Russia, E-mail: mburtseva@mail.ru

ABSTRACT: isotope data of apocarbonate nephrites of the Vitim nephrite-bearing area are given. They have only meteoric-derived water source. Granites which considered the source of water fluids produce only recycling of these waters. The oxygen in calciphyre was used from the altered matrix and formation water.

ВВЕДЕНИЕ

Нефрит – горная порода, состоящая из минералов группы амфибола (тремолит или актинолит), с характерной волокнистой структурой. Нефрит обладает широкой палитрой цветов: от белого через все оттенки зелёного (желтоватый, травянистый, изумрудный, болотный) до коричневого и чёрного. Окраска зависит от содержания железа и хрома. Выше ценятся образцы с однотонной окраской, чем с неравномерной (полосатой, пятнистой, «облачной»). Нефрит используют в качестве поделочного камня и как уникальный материал для изготовления ювелирных и декоративно-художественных изделий.

В Южном складчатом обрамлении Сибирского кратона расположена наиболее крупная в России нефритоносная провинция. Здесь установлены месторождения двух формационных типов – апогипербазитовый (Джидинская, Восточно-Саянская площади, Парамский массив) и апокарбонатный (Витимская площадь). Нефриты слагают шпирь и линзообразные тела обычно в контактовых зонах серпентинизированных (лизардит-антигоритовых) дунит-гарцбургитовых пород и доломитовых мраморов с различными по составу алюмосиликатными породами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследований были нефриты Витимской нефритоносной провинции. Микроструктурные особенности, взаимоотношения и однородность состава минералов изучались на электронном микроскопе LEO-1430 с энергодисперсионным спектрометром Inca Energy-300 (аналитик С.В. Канакин, Центр коллективного пользования «Аналитический центр минерало-

го-геохимических и изотопных исследований» ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ).

Изотопные составы кислорода и углерода проанализированы в Аналитическом центре минералого-геохимических и изотопных исследований ГИН СО РАН (Улан-Удэ) и Центре изотопных исследований ДВНЦ РАН (Владивосток). Все измерения проведены на масс-спектрометре Finigan MAT 253 в режиме двойной системы напуска для кислорода в силикатах и методом “continuous flow” (в постоянном потоке гелия) для карбонатов. Калибровка для силикатов осуществлялась по международным стандартам NBS-28 (кварц), NBS-30 (биотит), а для карбонатов и по NBS-18, NBS-19. Погрешность полученных значений составила не более 0.2-0.3‰.

Изотопный состав водорода в гидроксилсодержащих минералах определен в Изотопном центре ДВНЦ РАН. Анализ выполнен по методу [13]. Для удаления сорбированной воды пробы были предварительно нагреты до 200°C. Конституционная вода выделялась при температуре 1250°C. Отделение водорода из воды произведено на хrome при температуре 950°C. Состав его измерен на масс-спектрометре Finigan MAT 253 относительно лабораторного стандарта калиброванного по международным стандартам VSMOW, SLAP, GISP. Воспроизводимость определения δD (1σ) составляет 1.5‰.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Витимская нефритоносная площадь является частью Байкальской складчатой области, сложена в основном позднепалеозойскими гранитами Ангаро-Витимского батолита, в пределах которого рассеяны останцы провесов кровли метаморфизованных карбонатных и вулканогенно-осадочных пород.

В карбонатных породах установлено несколько месторождений (Буромское, Голубинское, Кавоктинское) и проявлений (Хайтинское, Воймаканское, Александровское) нефрита. Их геологическая, петрохимическая и петрологическая характеристика приведена в работах [1-8]. Буромское месторождение расположено в карбонатных породах на контакте с гранитами баргузинского комплекса. В гранитах проявлены слабые серицитизация и пелитизация полевых шпатов, хлоритизация темноцветных минералов. Ксенолиты доломитов и известняков превращены в мраморы. На их контактах отмечаются процессы скарнирования, в отдельных случаях нефритообразование. Ширина зон скарнов и нефрит-диопсидовых пород невелика (около 1 м), протяженность не превышает 20 м. По мере приближения к скарнам количество тонковолокнистого тремолита возрастает, образуя мономинеральные обособления. Непосредственно на границе со скарнами в нефрите отмечаются удлиненные таблитчатые зерна клиноцоизита, появляется призматический тремолит. Главными минералами скарнов являются эпидот и клиноцоизит, второстепенными тремолит-актинолит, моноклинный пироксен. Голубинское месторождение по [7, 8] представляет собой серию осложненных тектониче-

скими нарушениями нефритизированных ксенолитов доломитовых мраморов среди гранитов. В мраморах на контакте с гранитами распространены оталькование, серпентинизация, тремолитизация, диопсидизация. Нефритообразующий тремолит слагает жилы, приуроченные, как правило, к контактам доломитов и гранита. Нефритоносная зона имеет протяженность более 2,5 км и мощность до 300 м.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В апокарбонатных проявлениях амфибол представлен безжелезистым тремолитом (не более 1,5 мас. % FeO) с фтором (до 1,69 мас. %). В незначительных количествах отмечается диопсид, цоизит, кальцит, тальк. Детальную информацию по геологическим, петрохимическим, петрографическим особенностям проявлений можно найти в работах [1-8]. В этих же публикациях обсуждается и генезис нефритов [2].

На проявлениях нефритов определен изотопный состав кислорода, углерода и водорода. Нами были изучены нефриты, вмещающие их карбонатные породы, минералы из кальцифиров (амфибол, диопсид, кальцит), кварц из гранитов (табл.)

Таблица. 1. Изотопная характеристика апокарбонатных образований нефритоносных площадей южного складчатого обрамления Сибирского кратона

| № п/п | № пробы | Участок | Вмещающие породы | Анализируемый материал | $\delta^{18}\text{O} \text{‰}$ SMOW | $\delta^{13}\text{C} \text{‰}$ PDB | $\delta \text{D} \text{‰}$ SMOW |
|---|---------|--|-----------------------|--|--|---------------------------------------|------------------------------------|
| Апокарбонатные I | | | | | | | |
| Витимский нефритоносный район | | | | | | | |
| 1 | 1-О-12 | Нижняя Ол-ломи | Доломит | Доломит | 29,26 | 1,23 | |
| 2 | 2-О-12 | | | То же | 26,65 | 6,7 | |
| 3 | 1-Г-12 | | | -//-/- | 28,4 | 6,05 | |
| 4 | 2-Г-12 | Голубинское | | Новообразованный (пост-нефритовый) кальцит | 22,36 | 0,62 | |
| 5 | 824 | | | Нефрит | -15,52 | | -119,3 |
| 6 | 2652 | Кавокта, Ол-ломи, Голубинское (без привязки к участку) | | То же | -16,8 | | |
| 7 | 2655 | | | -//-/- | -17,24 | | -178,5 |
| 8 | 2658 | | | -//-/- | -15,51 | | |
| 9 | 2683 | | | -//-/- | -14,95 | | |
| 10 | 2697а | | | -//-/- | -14,93 | | -133,2 |
| 11 | 2697 | | | -//-/- | -14,58 | | |
| 12 | Г 2 | | | -//-/- | -18,63 | | |
| 13 | Г 2 | | | Кавокта | *Тремолит | -17,33 | |
| 14 | Г 2 | То же | | | -20,02 | | |
| Апокарбонатные II | | | | | | | |
| 15 | 3 7 | Кавокта | Кальцифир по доломиту | Диопсид | 20,30 | | |
| 16 | 3 7 | | | *Тремолит | 23,11 | | |
| 17 | 3 2 | Китайский | Кальцифир | *Тремолит | 16,04 | | |
| Граниты на площади Витимского района | | | | | | | |
| 18 | Х-12-1 | Хайта | | Кварц | 4,16 | | |
| 19 | К-12-11 | Кавокта | | | 9,93 | | |

Примечание. * В отличие от нефрита, в котором тремолит имеет спутано-волокнистое строение, тремолиты имеют призматическое крупнозернистое строение.

Полученные значения изотопных составов кислорода группируются в три кластера – а) проявления апокарбонатных нефритов, б) минералы метаморфизованных карбонатных пород и в) кварц из гранитов, среди которых распространены останцы нефритсодержащих доломитов (табл.).

Кислород апокарбонатных нефритов обогащен легким изотопом ($-14.6...-18.6$ ‰ $\delta^{18}\text{O}$ SMOW), определенно указывающий на его метеорное происхождение. При этом тремолит как спутанноволокнистый (нефрит), так и пластинчатого габитуса в амфиболлизированных доломитах имеют идентичные составы. В процессе декарбонатизации для образования амфибола из замещаемых пород заимствовались Ca и Mg, привносился кремнезем, а кислород в составе углекислоты выносился за пределы участков минералообразования. Появившийся в результате этой реакции избыток кальция реагировал с выделившейся углекислотой и зафиксировался в новообразованном кальците. Этот

кальцит слагает рассеянную вкрапленность в нефрите, агрегаты и прожилковидные выделения в доломите. Изотопный состав его кислорода ($+22,36$ ‰ $\delta^{18}\text{O}$), и углерода ($+0,62$ ‰ $\delta^{13}\text{C}$) (табл.) свидетельствуют об утилизации углекислоты, освободившейся при замещении доломита. В новообразованном тремолите изотопно-тяжелый кислород карбонатных пород ($24...28$ ‰ $\delta^{18}\text{O}$) не зафиксировался.

Высокая деплетированность дейтерием ($-119,3...-178,5$ ‰ δD SMOW) водорода из гидроксильной группы в апокарбонатных нефритах, как и в случае с кислородом, подчеркивает главенствующую роль метеорного источника (рис.). Относительная близость к согласованным изотопным составам кислорода и водорода с эмпирической формулой [10], свидетельствует о незначительной трансформации первичных вод, контаминацией их изотопно-тяжелыми изотопами. Это могло быть результатом быстрого поступления их в область нефритообразования.

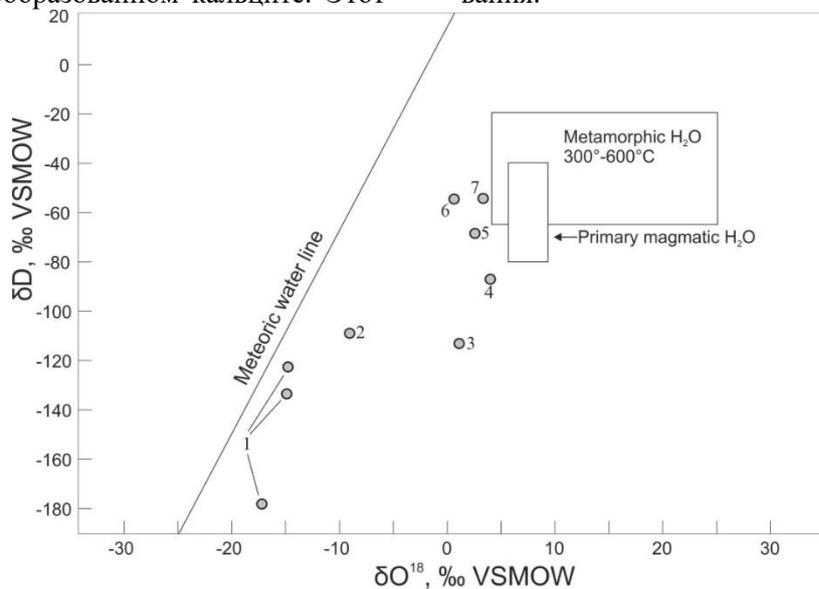


Рис. 1. Диаграмма составов δD и $\delta^{18}\text{O}$ в апокарбонатных нефритах Восточно-Сибирской нефритоносной провинции и других регионов. Поля составов вод на диаграмме по [9]. Месторождения: 1 – Витимские, 2 – Chuncheon (Korea), 3 – Turkestan (China), 4 – Alamas (China), 5 – Karakach и Yurungkach (China), 6 – Wyoming (USA), 7 – Cowell (Australia). Проявления: 2-3, 6-7 по [14], 4 – по [12], 5 – по [11]

В связи с высказывавшимся предположением о гранитном источнике флюидов апокарбонатных нефритов [2] нами проведено изучение этих пород на Витимской нефритоносной площади. Они не отличаются повышенным содержанием воды, нет в них и сколько-нибудь заметных признаков гидротермальных процессов. Анализ изотопного состава кислорода в кварце из них также не позволяет считать их возможным источником флюидов. И потому можно полагать, что роль гранитов скорее всего ограничилась созданием механизма рециклинга поверхностных вод под действием тепла магматического очага.

Иной состав кислорода у силикатных минералов (табл.) из метаморфизованных карбонатных пород (кальцифиров). Значения $\delta^{18}\text{O}$ в них близкие к известнякам, свидетельствуют о контаминации кислородом замещаемых пород.

В настоящее время в мире известно немного проявлений апокарбонатных нефритов [11, 12, 14]. Среди них изотопную близость к Витимским имеет только месторождение Чунчен (Южная Корея). Его нефриты имеют отрицательные значения величин $\delta^{18}\text{O}$ ($-7,9...-9,9$ ‰). В них же отмечается деплетированность дейтерием, близкая к метеорным водам (рис.). В других апокарбонатных проявлениях значения $\delta^{18}\text{O}$

и δD расположены в поле формационных вод. Предполагается [11, 12], что они вместе с углекислотой, возникшей при декарбонатизации доломита, представляли собой смесь магматогенных и метеорных вод.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы. В апокарбонатных нефритах Витимской площади фиксируется исключительно метеорный источник воды. Роль гранитов, которым приписывался источник флюидов, ограничилась созданием механизма рециклинга этих вод. Кислород в минералах из кальцифиров был задействован из замещаемой матрицы и формационных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Секерин А.П., Секерина Н.В. Генетические особенности светлоокрашенных нефритов Средне-Витимской горной страны // ДАН СССР, 1985, Т. 284, № 1, с. 193-196.
2. Секерин А.П., Секерина Н.В. Петрология гранитов на месторождениях светлоокрашенного нефрита Средне-Витимской горной страны // Геология и геофизика. 1986. № 12. С. 36-43.
3. Секерин А.П., Секерина Н.В. Нефриты и их распространение в Южной Сибири // Байкальская Сибирь в древности, Иркутск, Изд-во ИГПУ, 2000, Вып. 2, ч. 1, с. 146-160.
4. Секерин А.П., Секерина Н.В., Меньшагин Ю.В., Лашенов В.А. Принципы прогнозирования нефритоносных областей // Отечественная геология, 1997, № 5, с. 42-46.
5. Секерина Н.В. Условия локализации месторождений апокарбонатного нефрита Средне-Витимской горной страны // Геология и геофизика, 1988, № 11, с. 106-112.
6. Секерина Н.В. Петрология нефритовых месторождений юга Сибири // ДАН, 1993, Т. 329, № 4, с. 493-496.
7. Сутурин А.Н., Замалетдинов Р.С. Нефриты. Новосибирск: Наука, 1984. 150 с.
8. Сутурин А.Н., Замалетдинов Р.С., Секерина Н.В. Месторождения нефрита. Иркутск, Изд-во ИГУ, 2015, 377 с.
9. Тейлор Х.П. Применение изотопии кислорода и водорода к проблемам гидротермального изменения вмещающих пород и рудообразования. В сб. Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977. С. 213-298.
10. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // Science. 1961. V. 133. P. 1702-1703.
11. Liu Y., Deng J., Shi G., Sun X., Yang L. Geochemistry and petrogenesis of placer nephrite from Hetian, Xinjiang, Northwest China // Ore Geology Reviews. 2011. V. 41. P. 122-132.
12. Liu Y., Deng J., Shi G., Yui T., Zhang G., Abudawayiti M., Yang L., Sun X. Geochemistry and petrology of nephrite from Alamas, Xinjiang, NW China // Journal of Asian Earth Sciences. 2011. V. 42. P. 440-451.
13. Vennemann T.W., O'Neil J.R. A simple and inexpensive method of hydrogen isotope and water analyses of minerals and rocks based on zinc reagent // Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.), 1993, v. 103, p. 227 - 234.
14. Yui T., Kwon S. Origin of a dolomite-related jade deposit at Chuncheon, Korea // Economic Geology. 2002. V. 97 P. 593-601.

Оценка масштабов участия метеорных вод в формировании эпитермальных флюоритовых месторождений (Забайкалье)

Рипп Г.С., Ласточкин Е.И., Посохов В.Ф.

*Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия,
E-mail: gin-buryatia-07@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ: В результате исследований установлено, что при формировании эпитермальных флюоритовых месторождений Забайкалья, принимали участие метеорные воды. Изотопный состав кислорода изученный в кварце и кислород рассчитанный во флюидной фазе равновесный с этим минералом, фиксируют влияние метеорной воды при рудообразовании. Количество такой воды, варьирует в пределах 55-85%. Приведены данные по изотопному составу кислорода и серы. Сульфидная сера характеризуется отрицательными значениями, сульфатная положительными. Сопоставлены составы примесных и РЗЭ базальтов и флюоритовых проявлений

Assessment of the extent of meteoric water participation in the formation of epithermal fluorite deposits (Transbaikalia)

Ripp G.S., Lastochkin E.I., Posokhov V.F.

*Geological Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia,
E-mail: gin-buryatia-07@yandex.ru*

ABSTRACT: In the result of studies, it was found that during the formation of epithermal fluorite deposits of Transbaikalia, meteoric waters took part. The oxygen isotopic composition studied in quartz and the oxygen calculated in the fluid phase are in equilibrium with this mineral, record the influence of meteoric water during ore formation. The amount of such water varies between 55-85%. Data on the isotopic composition of oxygen and sulfur are presented. Sulfide sulfur is characterized by negative values, sulfate positive. The compositions of impurity and REE basalts and fluorite occurrences are compared.

ВВЕДЕНИЕ

Оценка источников флюидов, формировавших эндогенные месторождения, стоит в числе актуальных проблем в рудообразовании. Вовлечение в решение этой проблемы изотопных методов подняла планку результативности её на более высокий уровень, а количество публикаций на эту тему неуклонно увеличивается. Одним из важных результатов этих исследований стало обоснование участия метеорных вод в эндогенных процессах. Объектом наших исследований были эпитермальные флюоритовые месторождения. Они распространены в Центрально-Азиатском флюоритоносном поясе, протягивающимся от Алдана до центральных районов Монголии. В пределах пояса установлено несколько сотен проявлений и месторождений (рис. 1), сформировавшихся в позднем мезозое. Среди них наиболее распространены кварц-флюоритовые образования, реже отмечаются кальцит – и баритсодержащие типы. В основном это продукты выполнения открытых трещин и цемент в зонах брекчирования вмещающих пород. При наложении на карбонатные породы проявлены метасоматические процессы. Образование месторождений происходило в основном в интервале 180-160 редко выше 200 °С [1].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На флюоритовых месторождениях, вскрытых карьерами, шурфами и канавами, в ассоциации с флюоритовыми рудами были отобраны пробы силикатов (кварц, КПШ, каолинит), карбонатов (кальцит), сульфидов (пирит) и сульфатов (барит), а также алюмофторидов (геарксутит).

Изотопные составы О, С в карбонатах и кислорода в силикатах, определены в Геологическом институте СО РАН (аналитик-В.Ф. Посохов). Изотопный состав кислорода во флюидах оценен с помощью расчетов в соответствии с коэффициентами равновесного фракционирования для каждого минерала [9].

Составы кислорода и водорода из газожидких включений флюорита определены на масс-спектрометре Delta Plus XP (Thermo Scientific, Germany) в ГЕОХИ РАН г. Москва (аналитик А.И. Буйкин).

Изотопные стронциевые отношения определены в таких “безрубидиевых” минералах как флюорит и барит в Аналитическом Центре минералого-геохимических и изотопных исследований ГИН СО РАН (В.Ф. Посохов) и Центре Коллективного Пользования ИЗК СО РАН «Геодинамика и геохронология» и институте Докембрия РАН.

Изотопный состав серы в сульфидах – определен в Центре изотопных исследований ДВНЦ РАН (г. Владивосток) и, частично, в Тбилиском государственном университете.

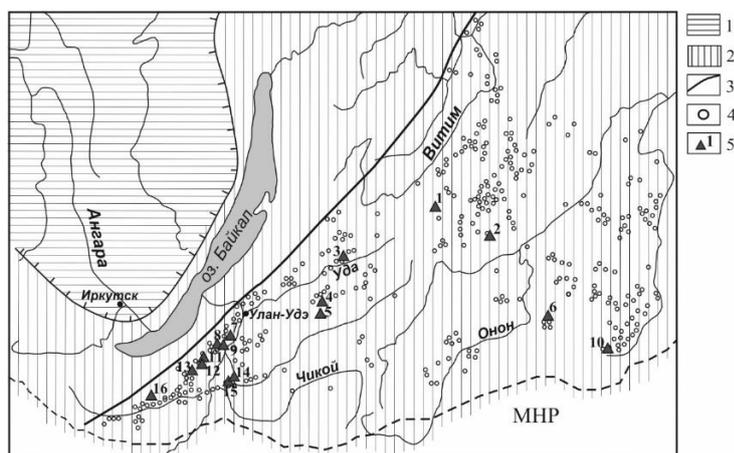


Рис. 1. Схема распространения эпитермальной флюоритовой минерализации в Забайкалье. 1-Сибирская платформа, 2-складчатая область, 3-граница распространения флюоритовой минерализации; 4-флюоритовые проявления; 5-флюоритовые рудопроявления и месторождения на которых проведены исследования: 1-Амандак, 2-Усуглинское, 3-Эгита, 4-Кижингинское, 5-Ермаковское, 6-Калангуй, 7-Третьяковское, 8-Манжинское, 9-Убукун, 10-Абагайтуй, 11- Хэлтэгейское, 12- Аро-Ташир, 13-Наран, 14-Поворотное, 15-Новопавловка-II, 16-Хурай

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предрудную и частично в рудную стадию формирования эпитермальных флюоритовых месторождений проявилась пиритизация, локализованная в основном в околоконтактных зонах. Относительно метеоритной сера пирита характеризуется отчетливой деплетированностью тяжелым изотопом. При перемещении в составе газовых эманаций произошло обогащение её легким изотопом вплоть до отрицательных значений $\delta^{34}\text{S}$ (-1.8...-5.0‰). Гомогенность состава сульфидной серы свидетельствует об отсутствии значимой контаминации её из вмещающих пород. В барите рудных тел сера имеет значения $\delta^{34}\text{S}$ в пределах 10-12‰.

Изотопный состав кислорода изучен в основном в кварце. В кальцитсодержащих проявлениях и случаях приуроченности к карбонатным породам и метасоматических процессах (аргиллизации) состав кислорода изотопно тяжелее (обычно в пределах -8 ...-10‰). Во флюидной фазе расчетом определен кислород равновесный с этим минералом, кальцитом и анализами газовой-жидких включений, выделенных из флюорита (табл.). В обоих случаях кислород флюидов деплетирован тяжелым изотопом, фиксирует участие метеорной воды (рис. 2). Количество такой воды варьировало от 55 до 85%. Изотопно-легкий кислород в эпитермальных флюоритовых месторождениях отмечен в многочисленных публикациях [5, 10-14] и относится к характерной особенности этого типа месторождений. Ярким примером вовлеченности вод метеорного происхождения в эндогенные процессы, служат термальные воды Йеллоустонского парка (США) [11]. Они, как и в

рассматриваемых нами случаях, характеризуются обогащенностью легким изотопом $\delta^{18}\text{O}$ и деплетированностью δD . Временная близость щелочных базальтов и эпитермальных флюоритовых месторождений привели к выводу о их генетической связи [3, 6]. Однако сопоставление их геохимических, изотопных характеристик (рис. 3), составов РЗЭ и других примесных элементов не поддерживают этот вариант.

Аналогично фиксируется резкое отличие в них значений первичных стронциевых отношений в базальтах (0.703-0.705) и флюоритах (0.706-0.709) (рис. 4). Графики спайдердиаграмм (рис. 3) также не поддерживают родство базальтов и флюоритовых руд

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В формировании эпитермальных месторождений участвовали вещество и флюиды двух резервуаров - глубинного (мантийного) и корового. Роль корового источника показана для месторождений Китая, Забайкалья [12, 13]. Свидетельством последнего служит высокая гетерогенность состава РЗЭ и изотопных стронциевых отношений. Подобная неоднородность составов стронция (Sr_0 в интервале 0,706—0.710) зафиксирована в термальных источниках Западного Забайкалья [7, 8]. Близки к ним и кривые нормированных содержаний РЗЭ (рис. 3). Сомнение вызывает предположение корового источника кальция во флюоритах. На площадях месторождений кальцийсодержащие породы также, как и метасоматические процессы обычно отсутствуют, а состав флюоритовых руд не зависит от состава вмещающих пород. Наиболее приемлемым представляется привнос кальция в составе растворов в виде CaSiF_6 .

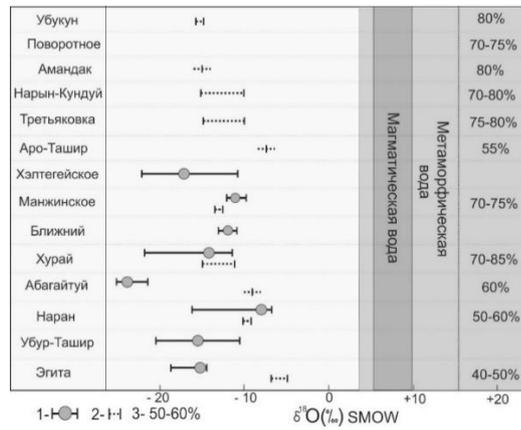


Рис. 2. Изотопный состав кислорода воды из включений флюорита (1) и воды равновесной с кварцем и КПШ (2) флюоритовых месторождений. 3-количество метеорной воды. Рассчитано для температур от 180 до 200°C



Рис. 3. Спайдердиаграмма нормированных содержания редких и редкоземельных элементов к хондриту во флюоритах эпитермальных флюоритовых месторождений Забайкалья. Затенено поле базальтов [2, 4]. Термальные азоткремнистые воды Западного Забайкалья по [7, 8]

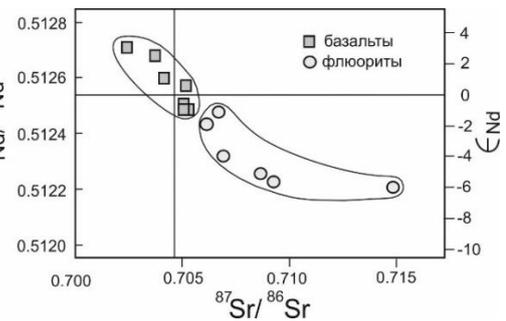


Рис. 4. Sr-Nd характеристика базальтов [2, 4] и флюоритов из эпитермальных флюоритовых месторождений Забайкалья

Таблица 1. Изотопная характеристика эпитермальных месторождений Забайкалья

| Месторождение | Минерал | δ ¹⁸ O ‰ SMOW | | δD ‰ SMOW | εNd | Sr _i |
|---------------|------------|--------------------------|---------------------------|-----------|--------|-----------------|
| | | Fluid | Количество метеорной воды | | | |
| Третьяковка | кварц | -15,3 | 75-80% | | | |
| | аргиллизит | -2,2 | | | | |
| Хурай | флюорит | -14,39 | 70-85% | -107±5 | -1,04 | 0,7063 |
| | кварц | -15,3 | | | | |
| Эгита | каолинит | -10,1 | 40-50% | -195 | | |
| | кварц | -7,3 | | | | |
| | флюорит | -15,87 | | | -4,08 | 0,7064 |
| | Наран | кварц | -9,7 | 50-60% | -109±3 | |
| | флюорит | -8,38 | | | | |
| Хэлтегейское | флюорит | -17,46 | 50-60% | | -5,45 | 0,709 |
| Абагайтуй | барит | | | | | 0,7082 |
| | кварц | -9,4 | 55-60% | | | |
| Аро-Ташир | кварц | -15,5 | 55-60% | | | |
| | аргиллизит | -8,7 | | | | |
| | флюорит | | | | -5,24 | 0,7089 |
| | Убукун | флюорит | -15,5 | 80% | | |
| | кварц | -13,0 | | | | |
| Манжинское | флюорит | -11,28 | 70-75% | | -1,97 | 0,7059 |
| Убур-Ташир | флюорит | -15,49 | 65-70% | | | 0,7098 |
| Ближний | флюорит | -12,07 | 60-65% | | | |
| Амандак | кварц | -15,3 | 80% | | | |

Примечание. Для кварца и аргиллизита даны расчеты состава кислорода во флюидах по [15], во флюорите, средние значения изотопного состава воды из газовой-жидких включений

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архипчук Р.З., Росихина А.И. Условия формирования флюоритовой минерализации Западного Забайкалья по данным минералотермометрии // Геология рудных месторождений, 1967. №5. С. 110-114.
2. Андрущенко С.В., Воронцов А.А., Ярмолюк В.В., Сандимиров И.В. Эволюция юрско-мелового магматизма Хамбинской вулканотектонической структуры (Западное Забайкалье) // Геология и геофизика, 2010. Т. 51. №51. С. 944-962.
3. Булнаев К.Б. Флюоритовые месторождения Западного Забайкалья. – Новосибирск: Наука, 1976. 128 с.
4. Воронцов А.А., Ярмолюк В.В., Комарицына Т.Ю. Позднемезозойский-раннекайнозойский рифтогенный магматизм Удинского сектора // Геология и геофизика, 2016. Т. 57. №5. С. 920-946.
5. Зыкин Н.Н. Изотопный состав кислорода и водорода воды газовой-жидких включений в гидротермальных системах рудных месторождений // Миасс: ИМин УрО РАН, 2007. С. 51-55.
6. Иванова А.А. Флюоритовые месторождения Восточного Забайкалья – М.: Недра, 1974. – 208 с.
7. Плюснин А.М., Чернявский М.К., Посохов В.Ф. Условия формирования гидротерм Баргузинского Прибайкалья по данным микроэлементного и изотопного состава // Геохимия, 2008. № 10. С. 1063-1072.
8. Плюснин А.М., Замана Л.В., Шварцев С.Л., Токаренко О.Г., Чернявский М.К. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны // Геология и геофизика, 2013. Т. 54. № 5. С. 647-664.
9. Beaudoin G., Therrien P. The updated web stable isotope fractionation calculator. In: Ed. Groot P.A., Handbook of stable isotope analytical techniques // Elsevier, Amsterdam – V. 11. – 2009. – P. 1120-1122.
10. Cosanay P., Kirat E., Nihal C., Kizilkanat C., Mutlu H., Koc S. Geochemical, microthermometric, and isotopic constraints on the origin of fluorite deposits in central Anatolia, Turkey // Turkish J of Earth Sciences – V. 26. – 2017. P. 206-226.
11. Kharaka Y. K., Thordsen J.J., White L.D. Isotope and chemical compositions of meteoric and thermal waters and snow from the Greater Yellowstone National park region. Open-File Report 02-194. Menlo Park, California, 2002. P. 75.
12. Li C. Isotopic Geochemistry of Chinese Fluorite Deposits // International Geology Review – V. 38. – 1996. – P. 1054-1067.
13. Pei Q., Zhang S., Santosh M., Cao H., Zhang W., Hu X., Wang L. Geochronology, geochemistry, fluid inclusion and C, O and Hf isotope compositions of the Shuitou fluorite deposit, Inner Mongolia, China // Ore Geology Reviews – V. 83. – 2017. P. 174-190.
14. Sanchez V., Cardellach E., Corbella M., Vindel E., Martin-Crespo T., Boyce A.J. Variability in fluid sources in the fluorite deposits from Asturias (N Spain): Further evidences from REE, radiogenic (Sr, Sm, Nd) and stable (S, C, O) isotope data // Ore Geology Reviews – V. 37. – 2010. P. 87-100.
15. Sharp Z.D., Gibbons J.A., Maltsev O., Atudorei V., Pack A., Sengupta S., Shock E.L., Knauth L.P. A calibration of the triple oxygen isotope fractionation in the SiO₂-H₂O system and applications to natural samples // Geochimica et Cosmochimica Acta. V. 186. – 2016. P. 105-119.

Участие вод метеорного источника при формировании алюмофторидного этапа Жарчихинского молибденового месторождения (Республика Бурятия)

Савченко А.А., Рипп Г.С.

Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия, E-mail: savchenko.alena.alex@rambler.ru

АННОТАЦИЯ: Жарчихинский рудный узел представляет собой уникальный объект. На его территории присутствуют несколько не типичных друг для друга типов минерализации. Это, помимо собственно молибденовой, на что и специализирована данная территория, флюорит-фенакит-бертрандитовая, алюмофторидная минерализации и карбонатиты. Алюмофторидная минерализация очень редкая в принципе, а на исключительно молибденовых объектах ранее не встречалась. По изотопно-геохимическим исследованиям она резко отличается от молибденовой и указывается на участие при ее формировании вод метеорного источника (до 65,5%).

Meteor water is involved in the formation of the aluminofluoride stage of the Zharchikhinsky molybdenum deposit (Republic of Buryatia)

Savchenko A.A., Ripp G.S.

Geological Institute of SB RAS, Ulan-Ude, Russia, E-mail: savchenko.alena.alex@rambler.ru

ABSTRACT: The Zharchikhinsky ore field is a unique object. On its territory there are several types of mineralization not typical of each other. This is actually molybdenum, which is specialized in this, fluorite-phenakite-bertrandite, aluminofluoride mineralization and carbonatites. Aluminofluorides are extremely rare. They have not previously been encountered in molybdenum deposits. It sharply differs from molybdenum mineralization by isotope-geochemical studies and indicates the participation of the meteoric source during its formation (up to 65.5%).

ВВЕДЕНИЕ

Рудное поле сложено крупно- и среднезернистыми лейкократовыми гранитами, сиенитами и граносиенитами (рис.1) позднепалеозойского (280 млн. лет) возраста [8]. В них на ближних флангах месторождения в большом количестве встречаются ксенолиты диоритов, микродиоритов, гибридных сиенито-диоритов. Эти породы, как правило, ороговикованы.

По (15) в центральной части рудного поля находится трубчатая структура, представленная концентрически-зональным телом полимиктовых и мономиктовых брекчий (рис. 1), а также кольцевые и конические дайки.

Одной из особенностей Жарчихинского месторождения является присутствие на его площади, помимо молибденовой, флюорит-бертрандит-фенакитовой, алюмофторидной с алюмофосфатами минерализациями и карбонатитов. Алюмофторидная минерализация не установлена ни на одном из многих десятков проявлений и месторождений Западного Забайкалья [1 – 2, 4 – 5]. Она не характерна и для молибденовых месторождений других регионов, связанных с гранитами, и в основном встречается в зонах гидротермального изменения [6]. Более типична она для щелочных комплексов пород. Необходимым представляется решение проблемы связи алюмофторидной минерализации с молибденовой. Для решения чего, были проведены детальные минералогические и изотопно-геохимические исследования.

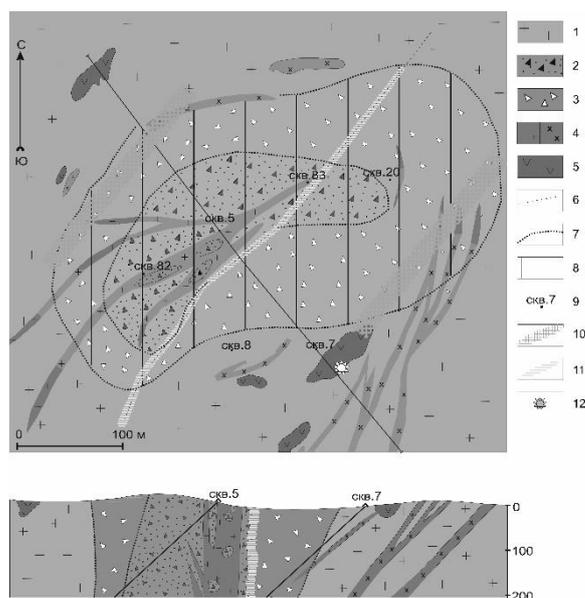


Рис. 1. Схема геологического строения и разрез Жарчихинского месторождения по [4] с изменениями: 1 –гранитоиды; 2 – внутренняя зона брекчий (граниты, сиениты, микродиориты, трахиты); 3 – внешняя зона брекчий (граниты, сиениты); 4 – дайки щелочных гарнитов и сиенитов; 5 – ксенолиты монзонитов и диоритов; 6 – линия тектонического нарушения; 7 – границы распространения брекчий; 8 – поле распространения богатых молибденовых руд; 9 – номера скважин; 10 – зоны распространения фтор-бериллиевой минерализации; 11– зона наиболее интенсивного распространения алюмофторидной минерализации, 12– место отбора карбонатитов

Алюмофторидная минерализация, аналогично другим ассоциациям, дистанцирована от молибденового этапа. Распространена она в центральной части месторождения, где слагает несколько зон прожилкования вытянутых параллельно дайке гранитов (рис. 1). Прожилки мощностью до 5-10 сантиметров имеют неправильную форму, часто ветвятся, цементируют дробленые граниты. Наиболее интенсивно они проявлены вдоль осевой зоны разлома в центральной части месторождения.

Наибольшее распространение получили прозопит, ральстонит, диккит-каолинит, сидерит. Они обычно приурочены к центральной части прожилков, где выполняют интерстиции между зернами кварца и друзовые полости. В меньших количествах присутствует геарксутит, барит, кальцит, жарчихит. Пирит, галенит и сфалерит тяготеют к зальбандам, образуя вкрапленность, гнездообразные скопления, полосовидные выделения. Здесь же присутствуют небольшие количества флюорита.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились на молибденовом месторождении Жарчиха. Месторождение находится в центральном районе Бурятии (40 км ю-юз от г. Улан-Удэ).

Изотопные составы кислорода определены В.Ф. Посоховым в Центре коллективного пользования – «Аналитический центр минералого-геохимических и изотопных исследований» ГИН СО РАН (Улан-Удэ). Измерения проведены на масс-спектрометре Finigan MAT 253. Методика анализа описана в работе [11].

Изотопный состав водорода гидроксильной воды в минералах (ральстонит, каолинит) определен в Центре изотопных исследований ДВНЦ РАН. Анализ выполнен по методу [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Наиболее важной особенностью минералов алюмофторидного этапа является отчетливо выраженная деплетированность кислорода тяжелым изотопом (рис.2). Максимальные значения $\delta^{18}\text{O}$ характерны для кварца, а алюмофторидные минералы более всего деплетированы тяжелым кислородом и имеют отрицательные значения $\delta^{18}\text{O}$. Рассчитанной объем метеорной воды достигает 65,5%.

ОБСУЖДЕНИЕ

Алюмофторидная минерализация, являясь более поздней по отношению к молибденовой, считается типоморфной для щелочных комплексов пород. Резкое различие изотопных характеристик молибденового ($\delta^{18}\text{O} = 8,8 \div 12,5 \text{‰}$) и алюмофторидного этапов предполагает их различные источники и отсутствие дочерне-

материнской связи. Результаты проведенных исследований указывают, что формирование минералов алюмофторидного этапа происходило при значительном участии вод метеорного источника. Что так же служит хорошим доказательством отсутствия генетической связи между молибденовой и алюмофторидной ассоциациями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчёты изотопного состава кислорода во флюиде, равновесном с минералами алюмофторидного этапа свидетельствуют об участии в процессах минералообразования метеорной воды. Значения δD_{VSMOW} кристаллизационной воды в каолините ($\delta D = -163,2 \text{‰}$) деплетированы дейтерием, что также подтверждает участие воды метеорного источника.

Работа выполнялась при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-1014.2019.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батурина Е. Е., Рипп Г. С. Молибденовые и вольфрамовые месторождения Западного Забайкалья (основные черты металлогении и геохимии). – М.: Наука, 1984. – 152 с.
2. Баянов В. Д. Позднемезозойская шопонит-латитовая серия Джидинского рудного района (юго-западное Забайкалье). – Док. АН, 1994. – Т 339. – № 3. – С. 374-377.
3. Болохонцева С.В. и др. Жарчихит $\text{AlF}(\text{OH})_2$ – новый минерал // Записки всесоюзного минералогического общества. – 1988. – Вып.1. – С. 79–83.
4. Верник В. П., Рипп Г.С. Жарчихинское молибденовое месторождение // В кн. Месторождения Забайкалья. – Чита: Б.и., 1995. – Т.1. – Кн.1. – С. 176–179.
5. Покалов В. Т., Болохонцева С. В., Васин В. В. Жарчихинское проявление молибдена в брекчиевой трубке в каледонидах Западного Забайкалья // М.: Известия, Сер. Геологическая, 1985. – №7. – С. 99–107
6. Покалов В. Т. Рудно-Магматические системы гидротермальных месторождений // М.: Недра, 1992. – 177 с.
7. Рипп Г.С. и др. Изотопная характеристика Ермаковского флюорит-бертрандит-фенакитового месторождения (Западное Забайкалье) // Геохимия. 2016 б, № 9, с. 780—796.
8. Хубанов В. Б. и др. Этапы формирования Мо-гранитов Западного Забайкалья: U-Pb (LA-ICP-MS) изотопные данные // Улан-Удэ: в материалах V Всероссийской научно-практической конференции «Геодинамика и минерогения Северной и Центральной Азии», 2018. – С. 373-374
9. Chen X. et al. Shrimp U-Pb, Ar-Ar and fission-track geochronology of W-Mo deposits in the Balkhash Metallogenic Belt (Kazakhstan), Central Asia, and the geological implications // Journal of Asian Earth Sciences. – V. 110. – 2015. – P. 19–32.

10. Liu Q.-Q. et al. Processes and ore genesis at the Yaochong Mo deposit, Henan Province, China // *Ore Geology Reviews*. – V. 86. – 2017. – P. 692–706.
11. Sharp Z. D, Papike J. J., Durakiewicz T. The effect of thermal decarbonation on stable isotope compositions of carbonates // *Am Mineral*. – V. 88. – 2003. – P. 87–92.
12. Song W. et al. Genesis of Si-rich carbonatites in Huanglongpu Mo deposit, Lesser Qinling orogen, China and significance for Mo mineralization // *Ore Geology Reviews*. – V.64. – 2015. – P. 756–765.
13. Vennemann T. W., O'Neil J. R. A simple and inexpensive method of hydrogen isotope and water analyses

- of minerals and rocks based on zinc reagent // *Chem. Geol. (Isot.Geosci. Sect.)*. – V.103. – 1993. – P. 227–234.
14. Wang Z.-G. et al. Metallogenic age and hydrothermal evolution of the Jidatun Mo deposit in central Jilin Province, northeast China: Evidence from fluid inclusions, isotope systematics and geochronology // *Ore Geology Reviews*. – V. 89. – 2016. – P. 731–751.
15. Верник В. Л. и др. Жарчихинское месторождение молибдена. Результаты предварительной разведки, с подсчетом запасов на 1 августа 1983 г. // Улан-Удэ: Бурятгеология. – 1983. – Т.1. – 207 с.

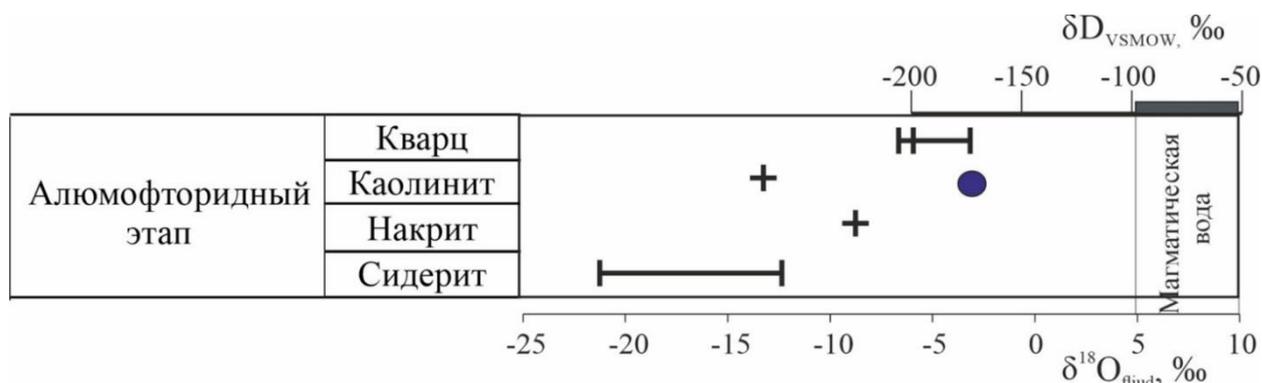


Рис. 2 Изотопные составы кислорода во флюидах ($\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$, ‰) и водорода ($\delta\text{D}_{\text{vsmow}}$, ‰) алюмофторидной ассоциации

Классификация осадочных пород с позиции эволюции взаимодействия вода – порода**Седаева К.М.***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: sedaeva-gu@mail.ru***Клеменкова З.С.***Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, РАН, Москва, Россия, E-mail: zklem@ineos.ac.ru*

АННОТАЦИЯ: Предложена классификация экзолитов, вначале которой располагаются аквалиты или водные, ледяные породы, а затем породы в зависимости от их структурной и генетической близости. В данной классификации вода рассматривается, как первичное осадочное образование и под ее влиянием и воздействием происходило формирование осадков, осадочных пород и связанных с ними полезных ископаемых на протяжении всей геологической истории Земли.

Classification of sedimentary rocks from the evolution point of interaction water and a rock**Sedaeva K.M.***Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, E-mail: sedaeva-mgu@mail.ru***Klemenkova Z. S.***A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences(INEOS RAS), Moscow, Russia, E-mail: zklem@ineos.ac.ru*

ANNOTATION: The classification of exolites has been proposed, at the bottom of which are located aqualithes or water, ice rocks, and then rocks depending on their structural and genetic proximity. In this classification, water is considered as a primary sedimentary formation and under its influence and impact there was the formation of sediments, sedimentary rocks and related mineral resources throughout the Geological History of the Earth.

О КЛАССИФИКАЦИИ ЭКЗОЛИТОВ

Рассматривая горные породы как агрегаты минералов определенной структуры, их классификация основывается на петрографическом истолковании. В отличие от эндолитов, осадочные породы или экзолиты по своей природе полигенетичны и их классификация основывается по минеральному признаку (*по содержанию минералов-породообразователей больше 50% от общей массы породы*). Среди экзолитов выделены 11 групп пород [1-3; 5, 8 и др.] и в главном их ряду породы, образующие формации и/или комплексы парагенетически связанных пород с существенным содержанием рудных элементов (например, ферролиты, аллиты, или манганолиты). Классификация осадочных пород построена с учетом схемы осадочной дифференциации Л.В. Пустовала [2] и Н.М. Страхова [5]. Сущность ее заключается в том, что возникновение осадочных пород и связанных с ними полезных ископаемых управляется, в основном, двумя процессами: осадочной дифференциацией и периодичностью проявлений тектономагматических процессов на Земле. Осадочную дифференциацию крупнейшие литологи представляли себе как сложный процесс, в котором переплетены явления механического и химического разделения вещества и металлов (рис. 1). Механическая дифференциация происходит в результате падения живой силы воды или иного транспортирующего фак-

тора. Благодаря чему обломочный материал сортируется по размерности или по удельному весу, по мере снижения скорости потока осаждаются частицы все меньшей размерности или минералы с меньшим удельным весом или плотностью. Химическая дифференциация разворачивается благодаря противоречию между свойствами химических элементов и физико-химической характеристикой гидрогеологической среды, что приводит к определенной последовательности осаждения химических соединений в этом процессе. Согласно схеме осадочной дифференциации все осадочные породы подразделяются на продукты: 1) механической (кластолиты) и 2) химической дифференциации (карбонаты, соли, ферролиты, аллиты и др.), представляя собой петрографическую классификацию. Вследствие этого классификация начинается с обломочных пород, далее следуют глинистые, глиноземные и т.д. Однако обломочные породы или кластолиты наиболее сложные и полигенетичные по составу и способу образования их компонентов – минералов и обломков разных пород (*литокластов магматической, метаморфической и осадочной природы*), возникших в разных термодинамических и физико-химических условиях, представляя собой механические их смеси [7] в виде гетерогенных и неравновесных накоплений.

В 1987 году В.Т. Фроловым [6] была предложена иная классификация экзолитов, вначале которой располагались аквалиты или водные, ледяные породы (рис. 2). Этот ряд осадочных пород основан на химическом характере минералов и отражает тенденцию к их усложнению – перехода от первичных минералов эндолитов к вторичным минералам [7], возникших в экзо-

сфере под действием воды на границе Земли (литосферы) и Космоса. В данной классификации вода рассматривается, как первичное осадочное образование и под ее влиянием и воздействием происходило формирование осадочных пород и связанных с ними полезных ископаемых, о чем речь пойдет ниже.

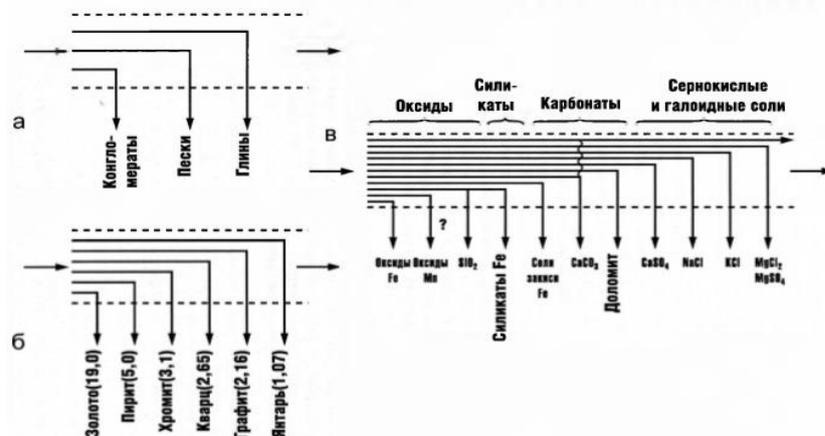


Рис. 1. Осадочная механическая (а, б) и химическая дифференциация вещества [Пустовалов, 1940]



Рис. 2. Классификация осадочных пород в зависимости от их структурной и генетической близости (Фролов, 1992, с. 262). Двойная соединительная линия означает наиболее тесные связи и частые смеси, одинарная – обычные связи и нередкие смеси, прерывистые линия – редкие связи и смеси

АКВАЛИТЫ И ИХ УЧАСТИЕ В ОСАДОЧНОМ ПРОЦЕССЕ

Вода, являясь одним из самых устойчивых минеральных образований в природе, со структурно-текстурной точки зрения представляет собой сетку водородных связей, образующих собой полностью водородо-связанную систему, внутри которой локализуются и концентрируются нанопримеси переходных металлов, влияющих на процессы осадкообразования. Ведущую роль в этом процессе играют: 1) металлоорганические соединения и комплексы железа, являющиеся носителями магнетизма, и 2) вода с ее изменением структурно-текстурных особенностей самих водородных связей и их сетки, изменяющихся под влиянием нанопримесей и

геомагнитных возмущений Земли (в связи с возникновением в системе спонтанной намагниченности). Все это вместе взятых предопределяет и обуславливает образование минералов, агрегатов, осадка, породы [4]. С другой стороны, воду можно рассматривать как окисел, входящий в состав большинства минералов эндолитов, т.е. метаморфических и магматических пород. С появлением воды на поверхности Земли начинается осадочный процесс с образованием новых минералов и формированием сначала седиментосферы, а затем стратисферы в верхней части литосферы. Мобилизация воды и формирование первичной гидросферы – это длительный

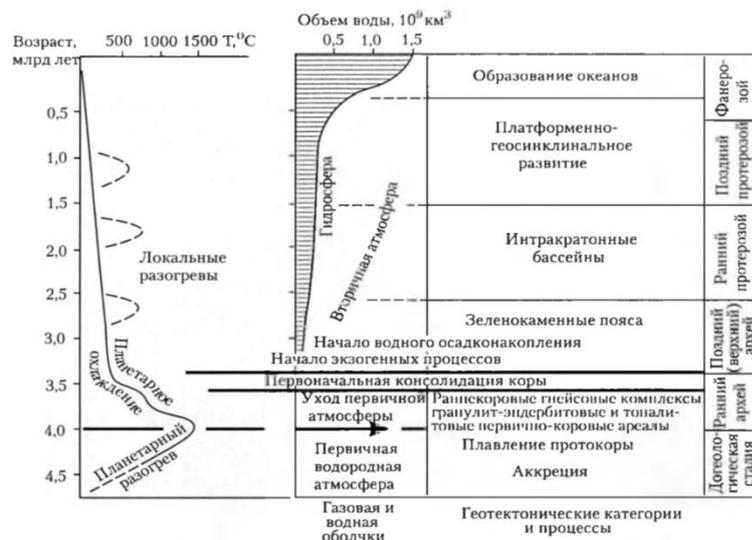


Рис. 3. Эволюция коры и газовой оболочки Земли [Казаков, 1990]

процесс, измеряемый геологическим временем. На ранних этапах развития Земли (катархей-ранний архей) на фоне первичной водородной атмосферы (рис.3) происходило выветривание эндолитов. В процессе гипергенеза происходило изменение в поверхностных горизонтах литосферы под влиянием механического и химического воздействий газов и кислотных растворов с созданием заново минеральных фаз и минералов, а также продуктов в виде глыбово-каменистых развалов пород. Синхронно с этим шло освобождение из исходных космогенных пород кислорода и взаимодействие его с водородсодержащей плотной атмосферой вплоть до синтеза (новообразования) начальных газообразных и отчасти жидких фаз воды. Все это происходило на фоне господства высокотемпературных обстановок во внешних оболочках планеты и сопровождалось катастрофической диссипацией газов и потерей первичной атмосферы. На месте первичной атмосферы, сложной по составу, возникла вторичная атмосфера, в ее составе преобладали газы вулканического происхождения – CO_2 , CO , H_2O , H_2S и др.

В течение позднего архея происходило дальнейшее преобразование космогенных и вулканических пород под влиянием среды – воздушной и «водной», т.е. первично кислотной на фоне планетарного охлаждения Земли, первоначальной консолидации земной коры, смены первичной водородной на вторичную атмосферу, расширения экзогенных процессов и начального этапа водного осадконакопления. Со второй половины протерозоя с образованием водной оболочки и крупных суперконтинентов (например, Родиния, Гондваны) разрушение исходных пород (эндолитов и

отчасти экзолитов) при выветривании происходило под воздействием воздуха, воды и льда, изменения температуры и других физических и химических явлений, а также жизнедеятельности организмов (биоса). Начиная с этого времени, осадконакопление и образование осадочных полезных ископаемых в истории Земли было связано с аквалитами, преимущественно, с водой, как средой образования при решающем влиянии органического вещества (ОВ) с формированием в верхних частях литосферы осадочного слоя разной мощности (седиментосферы), а затем – стратисферы.

В стратисфере протекает вторая половина истории формирования осадочных пород (диа-, ката- и метагенез, собственно литогенез), где господствуют геологическое время (от миллиона до 2 млрд.лет и более), земные виды энергии (*силы тяжести, т.е. давление нагрузки, внутреннее тепло, энергия химических реакций, радиоактивный распад, солнечная энергия в виде захороненного ОВ*). Здесь вещество находится в 2-х фазах: твердой и жидкой (*вода и отчасти нефтяной и/или углеводородный раствор*). Поведение воды и циркуляция метеорных, грунтовых, петрогенных вод и отчасти гидротермальных растворов повлияли на миграцию и концентрацию химических элементов, углеводородных растворов и аутигенное минералообразование с формированием в дальнейшем при благоприятных условиях стратиформных рудных месторождений и залежей нефти и газа в течение протерозоя и всего фанерозоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена классификация экзолитов с позиции эволюции взаимодействия вода – порода,

в которой вода рассматривается, как первичное осадочное образование. Благодаря возникновению газо-водных производных аквалитов на догеологической стадии развития планеты, а затем самой воды, в геологической истории Земли началось формирование осадочных минералов, осадков и седиментосферы, а потом стратисферы – пород и связанных с ними твердых и жидких полезных ископаемых различного генезиса в ней в связи с расширением экзогенных и геотектонических процессов. С точки зрения историко-геологического анализа, данная классификация осадочных пород – экзолитов В.Т. Фролова (1987) является более обоснованной и объективной по сравнению с классификациями осадочных пород, предложенными ранее другими известными литологами – Л.В. Пустоваловым и Н. М. Страховым и др. Их классификации были основаны на сравнительно-литологическом анализе осадочных образований без учета кларка распространенности химических элементов в литосфере и устойчивости их соединений при выветривании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Логвиненко Н.В. Петрография осадочных пород. – М., 1984. 416 с.
2. Пустовалов Л.В. Петрография осадочных пород. – М.-Л., 1940. Т. 1. 476 с. Т. 2. 420 с.
3. Рухин Л.Б. Основы литологии. – Л., 1969. 703 с.
4. Седаева К.М., Клеменкова З.С. Влияние воды и нанопримесей переходных элементов на биогенную минерализацию и осадкообразование //Сб. Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы третьей Всерос. конф. с междунар. участием 20-25 августа 2018 г., г. Чита (Электронный ресурс), место издания Изд-во БНЦ СО РАН Улан-Удэ, с. 186-189.
5. Страхов Н.М. Типы осадочного процесса и формирования осадочных пород // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1956. № 5. С. 3-21. № 8. С. 29-60.
6. Фролов В.Т. К вопросу о классификации осадочных пород //Вестник МГУ. Сер. геол..1987.№1. С. 26-36.
7. Фролов В.Т. Литология. Кн.1.: Учебное пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1992. 336 с.
8. Швецов М.С. Петрография осадочных пород. – М.,1958. 416 с

Содержание

| | |
|---|---|
| Предисловие..... | 5 |
| С.Л. Шварцев: «Благодаря воде моя жизнь имеет смысл»..... | 7 |

1. ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

| | |
|--|----|
| Алексеев С.В., Алексеева Л.П. Микрокомпоненты в подземных и поверхностных водах бассейна р. Сенца (Восточный Саян)..... | 11 |
| Борзенко С.В. Изотопный состав соленых озер Восточного Забайкалья как отражение основных процессов формирования их разных типов | 15 |
| Бортникова С.Б., Юркевич Н.В., Девятова А.Ю., Волынкин С.С. Паро-газовый перенос химических элементов в низкотемпературных условиях (натурные и лабораторные эксперименты)..... | 22 |
| Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С., Брагин И.В. «Нетипичные» термы амагматических районов подвижных поясов Земли..... | 26 |
| Лепокурова О.Е., Трифонов Н.С., Борзенко С.В., Алексеев С.В., Алексеева Л.П., Зиппа Е.В., Дребот В.В. Механизмы взаимодействия, состояние равновесия и направленность эволюции системы природные воды – основные и ультраосновные породы (на примере регионов Восточной Сибири)..... | 33 |
| Новиков Д.А., Черных А.В., Рыжкова С.В., Вакуленко Л.Г., Дульцев Ф.Ф. Изотопный состав пластовых вод разрабатываемых нефтяных месторождений Новосибирской области..... | 41 |
| Плюснин А.М. Геологические условия формирования углекислых минеральных вод Витимского плоскогорья..... | 46 |
| Трифонов Н.С. Рассолы Сибирской платформы как последний этап эволюции системы вода – порода..... | 49 |
| Харитонов Н.А., Челноков Г.А., Брагин И.В., Лямина Л.А., Корзун А.В., Муромец Н.Н., Накамура Хитоми, Иватори Хикару. Геохимия и механизмы формирования низкоминерализованных термальных вод в массивах кристаллических пород..... | 53 |

2. ГЕОХИМИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

| | |
|---|-----|
| Брагин И.В., Вельдемар А.А., Павлов А.А. Особенности поведения редкоземельных элементов и условия водного питания термальных вод Охотоморского побережья..... | 57 |
| Зиппа Е.В., Брагин И.В. Оценка температуры азотных термальных вод на глубине циркуляции, Сихотэ-Алинь..... | 61 |
| Кустов Ю.И. Влияние тектоники на процесс взаимодействия «вода – порода» при формировании состава углекислых минеральных вод Аршан-Тункинского месторождения в зоне Байкальского рифта..... | 65 |
| Лебедева Е.Г., Харитонов Н.А., Брагин И.В. Распространение бактерий различных экологотрофических групп в холодных углекислых минеральных водах месторождения Мухен (Дальний Восток)..... | 69 |
| Лямина Л.А., Харитонов Н.А., Расторгуев А.В., Брагин И.В., Карабцов А.А., Челноков Г.А. Гидрогеологические особенности формирования азотных термальных вод на примере месторождения Кульдур..... | 72 |
| Митюшева Т. П., Амосова О. Е. Геохимия промышленных рассолов Хорейверской впадины Печорского артезианского бассейна (Россия)..... | 76 |
| Никитенко О.А. Гидрогеохимические особенности разных типов флюидных систем..... | 80 |
| Никитенко О.А. Закономерности распределения микрокомпонентов в грязевулканических водах..... | 84 |
| Новиков Д.А., Вакуленко Л.Г., Сухорукова А.Ф. Геохимия системы вода – порода проявления слабарадоновых вод «Инские источники» (юг Западной Сибири)..... | 88 |
| Оргильянов А.И., Копылова Ю.Г., Аракчаа К.Д., Рычкова К.М., Хващевская А.А., Гусева Н.В., Крюкова И.Г., Сметанина И.В. Геохимические особенности азотных термальных вод источников Уру и Абаканский Горячий ключ (Западный Саян)..... | 93 |
| Петров В.В., Яковлев Д.В. Геохимические особенности природных вод Центральной экологической зоны Байкальской природной территории (ЦЭЗ БПТ)..... | 99 |
| Потапов Е.Г., Ляшенко С.И. Особенности формирования радиологического состава минеральных вод региона КМВ..... | 103 |

| | |
|--|-----|
| Савенко А.В., Савенко В.С., Николаева И.Ю. Фтор в термальных водах и конденсатах кальдеры Узон, Камчатка..... | 107 |
| Челноков Г.А., Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С., Брагин И.В., Харитоновна Н.А., Абдуллаев А.У. Новые данные о газовом составе и геотермии минеральных вод Киргизии..... | 111 |
| Чернявский М.К., Плюснин А.М., Украинцев А.В. Геологические условия формирования и особенности состава гидротерм Икатского хребта..... | 114 |
| Яковлев Д.В., Петров В.В., Хабарова А.А. Распределение содержания микро- и макрокомпонентов в природных водах для различных типов водопунктов района оз. Байкал..... | 118 |

3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

| | |
|---|-----|
| Айдаркожина А.С., Лаврушин В.Ю. Изотопный состав азота в газах Северного Кавказа..... | 122 |
| Ершов В.В. Изотопный и химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана после извержения 2011 г..... | 126 |
| Макаров В.Н. Поступление трития в снежный покров мерзлотных ландшафтов бореальной зоны Восточной Сибири..... | 130 |
| Новиков Д.А., Дульцев Ф.Ф., Сухорукова А.Ф., Максимова А.А., Черных А.В., Деркачев А.С. Радионуклиды в природных водах Новосибирской городской агломерации..... | 134 |
| Рассказов С.В., Чувашова И.С., Борняков С.А., Чебыкин Е.П., Ильсова А.М., Оргильянов А.И., Бадминов П.С., Крюкова И.Г., Семинский А.К., Попов Е.П., Коваленко С.Н. Южно-Байкальский $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -трассер в подземных водах активных разломов Иркутского Предбайкалья... | 139 |

4. БИОТА И ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В ПОДЗЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

| | |
|--|-----|
| Дорошкевич С.Г., Смирнова О.К. Особенности химизма микробных сообществ поверхностных вод техногенных и природных ландшафтов Джидинских месторождений вольфрама и молибдена..... | 143 |
| Ефременко Н.А., Страховенко В.Д., Кулик Н.В., Белкина Н.А. Особенности распределения металлов (Fe, Mn, Al, Cu, Zn и Cr) в водной взвеси Онежского озера..... | 147 |
| Иванова И.С., Корнеев Д.С., Король И.С., Волкова Н.А. Особенности распределения растворенного органического вещества и его групповой состав в природных водах ключевого участка вблизи п. Ханымей (Ямало-Ненецкий автономный округ, Россия)..... | 151 |
| Ивлева Е.А., Алехин Ю.В. Геохимическая характеристика водных объектов различной трофности с применением фильтрационных методов..... | 156 |
| Колубаева Ю.В. Химический состав подземных вод источников нецентрализованного водоснабжения Томского района Томской области и его возможное влияние на здоровье человека..... | 159 |
| Кулаков В.В., Бердников Н.В. Преобразование состава Fe – Mn подземных вод и минералов в водоносном горизонте при подготовке питьевых вод <i>in situ</i> | 163 |
| Овдина Е.А., Страховенко В.Д. Распределение микроэлементов в малых озерах юга Западной Сибири с карбонатным типом осадка..... | 167 |
| Павлова Н.А., Федорова С.В. Фтор в пресных и слабосоленоватых водах в области криолитозоны (Центральная Якутия)..... | 171 |
| Потурай В.А. Изменчивость состава органических соединений в Кульдурских термальных водах..... | 175 |
| Украинцев А.В., Плюснин А.М. Алифатические углеводороды углекислых минеральных и азотных термальных вод Западного Забайкалья..... | 179 |
| Фёдоров И.А., Борзенко С.В., Таскина Л.В. Гумусовые кислоты и их миграционные формы в водах озер Восточного Забайкалья..... | 184 |
| Хажеева З.И. Микроэлементы в речных водах бассейна Селенги..... | 188 |
| Хвашевская А.А. Копылова Ю.Г., Сметанина И.В., Новиков Д.А. Роль системы вода – порода в процессах формирования состава питьевых вод Севастопольской городской агломерации..... | 191 |

5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА – ПОРОДА В ТЕХНОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

| | |
|--|-----|
| Бачурин Б.А. О характере выщелачивания мышьяка из отходов горного производства..... | 197 |
| Бортникова С.Б., Юркевич Н.В., Еделев А.В., Саева О.П., Грахова С.П., Карин Ю.Г. Гидрохимические и газовые аномалии на сульфидном хвостохранилище (Салаир, Кемеровская область)..... | 201 |

| | |
|---|-----|
| Верхотуров А.Г. Изменение гидрогеохимического состава подземных вод в условиях техногенеза в Забайкальском крае..... | 204 |
| Голубева Е.М., Кондратьева Л.М. Изменение элементного состава воды в Бурейском водохранилище после крупного оползня..... | 208 |
| Густайтис М.А., Мягкая И.Н., Лазарева Е.В., Сарыг-оол Б.Ю., Бадмаева Ж.О., Сурков О.Н., Кастина Д.К. Поведение Hg в водной экосистеме в районе воздействия высокосульфидного хвостохранилища (Россия, Кемеровская область)..... | 212 |
| Дабаева В.В., Плюснин А.М., Жамбалова Д.И. Исследование возможности удаления тяжелых металлов из растворов, фильтрующихся через толщу хвостов Джидинского горно-обогатительного комбината..... | 216 |
| Дампилова Б.В., Жамбалова Д.И. Распределение элементов в донных отложениях озер Бурятии..... | 220 |
| Жамбалова Д.И., Плюснин А.М., Чернявский М.К., Перязева Е.Г., Украинцев А.В. Изменение гидрохимического режима озера Гусиное под воздействием угледобывающего производства... | 224 |
| Замана Л.В., Усманова Л.И. Формы миграции кремния в водах в зоне инфильтрационного влияния золоотвала Читинской ТЭЦ-1 (термодинамическая оценка)..... | 227 |
| Кальная О.И., Аюнова О.Д., Гуркова Е.А., Копылова Ю.Г., Хвощевская А.А. Природно-экологическое состояние района карт-накопителей комбината «Тувакобальт» (Центральная Тува)..... | 231 |
| Мазухина С.И., Пожиленко В.И., Терещенко П.С. Качество питьевой воды арктических регионов России на примере реки Умба (Мурманская область)..... | 235 |
| Максимович Н.Г., Мещерякова О.Ю., Березина О.А., Деменев А.Д., Сединин А.М., Хмурчик В.Т. Формирование кислых стоков с отвалов Кизеловского угольного бассейна (Пермский край)..... | 239 |
| Малов В.И., Густайтис М.А., Мягкая И.Н., Сарыг-оол Б.Ю., Сурков О.Н., Лазарева Е.В. Особенности состава снежного покрова в районе Акташского ртутного месторождения (Улаганский район, Республика Горный Алтай)..... | 242 |
| Мусин Р. Х., Галиева А. Р., Кудбанов Т. Г. Вариации и условия формирования состава природных вод в пределах крупной нефтехимической промзоны на востоке Европейской России..... | 246 |
| Мягкая И.Н., Сарыг-оол Б.Ю., Густайтис М.А., Малов В.И., Кириченко И.С., Сурков О.Н., Лазарева Е.В. Особенности форм переноса Hg в реках Ярлы-Амры и Чибитка в зоне влияния Акташского горнометаллургического предприятия (Горный Алтай)..... | 250 |
| Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф., Борисов Е.В., Ян П.А. Фракционирование микроэлементов в системе вода – порода – нефть на примере нефтегазоносных отложений арктических районов Западной Сибири..... | 254 |
| Подолинная В. А. Определение макро- и микроэлементов в составе паро-газового потока, формирующегося над материалами сульфидного хвостохранилища..... | 258 |
| Сидкина Е.С., Конышев А.А., Солдатова Е.А., Громяк И.Н., Догадкин Д.Н. Химический состав природных вод района разрабатываемого карьера бутового камня в Питкярантском районе Республики Карелия..... | 262 |
| Тарасенко И.А., Зиньков А.В. Механизмы формирования и особенности состава подземных вод в районах ликвидированных угольных шахт России и Украины | 266 |
| Хусаинова А.Ш., Калинин Ю.А., Гаськова О.Л. Условия преобразования золота в отвалах колчеданно-полиметаллических месторождений..... | 270 |
| Цымбалов А.А. Контаминация окологважинных водонасыщенных сред: терминология и применимость | 274 |
| Цымбалов А.А. Особенности кольматационного осадкообразования в окологважинной водонасыщенной среде..... | 278 |
| Юркевич Н.В., Бортникова С.Б., Саева О.П., Корнеева Т.В. Гидрохимические аномалии в районе складирования сульфидных отходов золотодобычи (пос. Вершино-Дарасунский, Забайкальский край)..... | 282 |

6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА – ПОРОДА

| | |
|---|-----|
| Бушмелева Е.П., Волынкин С.С., Козлов А.С., Юркевич Н.В., Бортникова С.Б. Формы переноса элементов в газовых потоках от техногенного вещества и водных растворов..... | 286 |
| Павлов С.Х., Чудненко К.В. Моделирование формирования азотных терм..... | 290 |

| | |
|---|-----|
| Савенко А.В., Савенко В.С. Влияние фазовых переходов вода – лед на устойчивость алюмосиликатов..... | 294 |
| Савенко А.В., Савенко В.С. Экспериментальное изучение распределения фтора между морской водой и донными отложениями океана..... | 297 |
| Санжанова С.С. Сорбция ионов вольфрама (VI) на природных алюмосиликатах..... | 300 |
| Скворцов В.А. Термодинамические условия формирования подземных вод в лагунных отложениях нефтяных месторождений Сибирской платформы..... | 305 |
| Солдатова Е.А. Сидкина Е.С., Иванова И.С., Ли Ц., Дон И., Сунь Чж. Формы миграции химических элементов в водах заболоченных территорий района озера Поянху (Китай)..... | 309 |
| Храмченков М.Г., Усманов Р.М. Моделирование процессов набухания в системе вода – порода: теория и эксперимент..... | 313 |
| Шабалин Л.И. Экспериментальное подтверждение силы разуплотнения поверхностного слоя воды..... | 317 |

7. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА

| | |
|--|-----|
| Барабашева Е.Е., Пикатова М.В. Геологические и гидрогеологические закономерности нефтегазообразования рифтогенных впадин Восточного Забайкалья..... | 320 |
| Брюханова Н.Н., Бычинский В.А., Будяк А.Е., Чудненко К.В. Особенности формирования рудообразующего флюида золоторудного месторождения Сухой Лог..... | 324 |
| Диденков Ю.Н., Проскуракова З.В., Хаустов В.В., Мартынова М.А., Черенева В.А. Рифтогенное единство ультрапресных вод и углеводородов Байкальского региона..... | 327 |
| Домрочева Е.В. Геохимия природных вод на территории Тутуянской площади (Кемеровская область)..... | 331 |
| Дребот В.В., Лепокурова О.Е. Оценка подвижности химических элементов в системе базальты – природные воды – вторичные отложения территории Торейских озер (Восточное Забайкалье)..... | 335 |
| Еделев А. В., Юркевич Н. В., Бортникова С. Б., Федорова Т. А., Карин Ю. Г., Оленченко В. В., Осипова П. С. Оценка динамики взаимодействия вода – порода по подповерхностным (методом электротомографии) и поверхностным (по газовым эманациям) проявлениям на примере сульфидсодержащих отходов Салаирского ГОК..... | 339 |
| Ершов В.В. Химический состав водных вытяжек из пеплов вулканов Курильских островов..... | 343 |
| Кислов Е.В., Каменецкий В.С., Вантеев В.В. Флюидосодержащие минералы – показатели метасоматического происхождения хромититов Йоко-Довыренского массива, Северное Прибайкалье | 347 |
| Кислов Е.В., Каменецкий В.С., Вантеев В.В., Малышев А.В. Флюидосодержащие минералы дунитов Маринкина ультрамафит-мафитового массива, Средне-Витимская горная страна – индикаторы рудогенеза хромититов..... | 351 |
| Коломиец В.Л. Плейстоценовые ингрессионные аквальные бассейны и формирование осадочных толщ в межгорных впадинах Байкальской рифтовой зоны..... | 355 |
| Коломиец В.Л., Будаев Р.Ц. Кайнозойская история водного седиментогенеза Западного Забайкалья..... | 359 |
| Литвиненко З.Н., Кондратьева Л.М., Шадрин О.С. Изменение химического состава природных вод в карстовых пещерах..... | 363 |
| Минькевич И.И., Килин Ю.А. Провалообразование как результат взаимодействия подземных вод с карстующимися сульфатными породами..... | 367 |
| Рампилова М.В., Рипп Г.С., Рампилов М.О. Источники флюидов апокарбонатных нефритов Западного Забайкалья..... | 371 |
| Рипп Г.С., Ласточкин Е.И., Посохов В.Ф. Оценка масштабов участия метеорных вод в формировании эпитермальных флюоритовых месторождений (Забайкалье) | 375 |
| Савченко А.А., Рипп Г.С. Участие вод метеорного источника при формировании алюмофторидного этапа Жарчихинского молибденового месторождения (Республика Бурятия)..... | 379 |
| Седаева К.М., Клеменкова З.С. Классификация осадочных пород с позиции эволюции взаимодействия вода – порода | 382 |

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Материалы четвертой Всероссийской научной конференции
с международным участием
(17–20 августа 2020 г, г. Улан-Удэ)

Научное издание

Печатается по решению ученого совета Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Геологический институт СО РАН»

Статьи печатаются в авторской редакции

Компьютерная верстка и макет – *Г. В. Кашина*

Подписано в печать 23.07.2020. Формат 60x84 1/8.
Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 45,5. Уч.-изд. л. 43,0.
Тираж 100. Заказ № 4.

Отпечатано в типографии Изд-ва БНЦ СО РАН
670047 г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.